


**Blowing agents for polyurethane foam.****Publication number:** DE68924504T**Publication date:** 1996-05-30**Inventor:** STONE HERMAN (US); LICHVAR STEVE (US);  
BREDBENNER CHARLES W (US); RUPP RICHARD  
(US); MINNICH ELMER (US)**Applicant:** PMC INC (US)**Classification:****- International:** C08J9/02; C08J9/12; C08J9/00; (IPC1-7): C08J9/12**- European:** C08J9/12B**Application number:** DE19896024504T 19890727**Priority number(s):** US19880226145 19880729**Also published as:** EP0353061 (A2)  
US4906672 (A1)  
JP2086632 (A)  
EP0353061 (A3)  
EP0353061 (B1)**Report a data error here**

Abstract not available for DE68924504T

Abstract of corresponding document: **EP0353061**

Improved methods are provided for incorporating carbon dioxide and carbon dioxide generating compounds into polyurethane foam forming compositions as blowing agents to eliminate or reduce the amount of low boiling liquid auxiliary blowing agents, such as methylene chloride and chlorofluorocarbons conventionally used in the manufacture of urethane foams.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

②7 EP 0 353 061 B1

⑩ DE 689 24 504 T 2

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C08J 9/12

B4

DE 689 24 504 T 2

②1	Deutsches Aktenzeichen:	689 24 504.1
②6	Europäisches Aktenzeichen:	89 307 641.4
②6	Europäischer Anmeldetag:	27. 7. 89
②7	Erstveröffentlichung durch das EPA:	31. 1. 90
②7	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	11. 10. 95
④7	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	30. 5. 96

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
29.07.88 US 226145

⑦3 Patentinhaber:  
PMC, Inc., Sun Valley, Calif., US

⑦4 Vertreter:  
Vossius & Partner, 81675 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

⑦2 Erfinder:  
Stone, Herman, Hazleton, Pennsylvania 18201, US;  
Lichvar, Steve, Drifton, Pennsylvania 18821, US;  
Bredbenner, Charles W., Hazleton, Pennsylvania,  
US; Rupp, Richard, Wapwallopen, Pennsylvania  
18660, US; Minnich, Elmer, Hazleton, Pennsylvania  
18201, US

⑤4 Treibmittel für Polyurethanschäume.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 24 504 T 2

27. Dez. 1995

EP-B-0 353 061  
(89 30 7641.4)  
PMC, INC.  
u.Z.: EP-3316

5

## Treibmittel für Polyurethanschäume

### Hintergrund der Erfindung

#### 1. Fachgebiet der Erfindung

10 Diese Erfindung betrifft Verfahren und Apparaturen zur Herstellung von biegsamen Polyurethanschäumen mit einem kontinuierlichen Gießverfahren mit im wesentlichen freiem Anstieg, bei dem Kohlendioxid aus anderen Quellen als der Umsetzung von Wasser und freiem Isocyanat im gasförmigen Zustand während der schaubildenden Reaktion vorhanden ist und zum Steigen des Schaums und zur Herabsetzung der  
15 Dichte des Schaumprodukts beiträgt.

#### 2. Erörterung des Stands der Technik

20 Polyurethanschäume im allgemeinen und biegsame Schäume im besonderen verwenden die Reaktion von Isocyanaten, die zwei oder mehrere Isocyanatgruppen (NCO) enthalten, mit Wasser zur Erzeugung von Kohlendioxidgas. Das Gas wird dispergiert und in großem Ausmaß während der Polymerisationsreaktion zurückgehalten und führt so zur Bildung von Schäumen. Die Polymerisationsreaktion bezieht die Reaktion von zusätzlichem Isocyanat mit einem Polymer ein, das NCO-reaktive Gruppen enthält, die üblicherweise OH sind, aber auch NH<sub>2</sub>, SH, COOH und andere einschließen können.

25 Zu dem Zeitpunkt, wenn die Reaktion im wesentlichen vollständig ist, geliert der Schaum, d.h. er wird fest, und die Zellen werden üblicherweise durch die Reaktionswärme und den Druck der eingeschlossenen Gase aufgebrochen, wobei die allgemein bekannte offene Zellstruktur solcher biegsamer Schäume gebildet wird.

30 Viele Überlegungen betreffen die Wahl der Ausgangsstoffe, Katalysatoren, Emulgatorzusätze und mechanischen Bedingungen zur Herstellung einer großen Vielzahl von biegsamen Schäumen, die verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen, die allgemein eingeführt und auf dem Fachgebiet bekannt sind.

Die am meisten kritische dieser Eigenschaften ist die Einstellung der Dichte und Festigkeit dieser Schäume für verschiedene Endanwendungen.

35 Die Dichte des fertigen Schaums wird in einem großen Ausmaß durch Einstellung der Menge der Gaserzeugung oder "Blasen" von CO<sub>2</sub> durch Einstellen der bei der Zubereitung verwendeten Menge Wasser eingestellt. Jedoch ist allgemein bekannt, daß die Reaktion, die CO<sub>2</sub> erzeugt, auch Harnstoffbindungen in dem Polymer erzeugt, was

den Effekt hat, daß sie den Schaum fester und brüchiger machen. Daher kann die Dichte nicht unabhängig von der Wirkung auf andere Eigenschaften einfach durch Zugaben von mehr Wasser und Isocyanat variiert werden. Außerdem ist die Reaktion von Wasser mit Isocyanaten stark exotherm und die erzeugte Wärme kann unerwünschte Wirkungen haben, die von einem inneren Abbau, z.B. Scorch, zu Zersetzung und sogar Verbrennung des Schaums während der Härtungsphase der Reaktion reichen.

Um einigen dieser negativen Gesichtspunkte entgegenzuwirken, wurden die sogenannten "Hilfstreibmittel" verwendet, um Schäume mit relativ geringer Dichte zu erzeugen. Diese sind niedrigsiedende Flüssigkeiten, die in Gase durch die Wärme der Polymerisationsreaktionen umgewandelt werden. Da diese Gase nicht in die Polymerstruktur eingebaut sind, bewirken sie kein Festwerden oder Brüchigkeit. Weiter liefern sowohl das Sieden der Flüssigkeit als auch die anschließende Ausdehnung des Gases eine Wärmeabnahme, was die Möglichkeit des thermischen Abbaus des Schaums verringert. So besteht, wenn kein Hilfstreibmittel im Reaktionsgemisch vorhanden ist, eine Obergrenze für die Menge an Wasser, die sicher bei der Schaumreaktion verwendet werden kann, ohne daß man eine Scorchbildung oder den extremeren thermischen Abbau riskiert.

Die Wahl der Flüssigkeiten, die zu diesem Zweck dienen, ist neben wirtschaftlichen Überlegungen beschränkt. Das Produkt muß innerhalb eines eng definierten Temperaturbereichs siedend, ein Nichtlösungsmittel für den Schaum sein und keine katalytische Wirkung oder nachteilige Wirkung für die Reaktion haben. Aus offensichtlichen Gründen ist es vorzugsweise nicht giftig und nicht entflammbar, um Gefahren bei der Handhabung und durch Emissionen sowohl innerhalb als auch außerhalb des Bereichs der Anlage zu vermeiden. Das Hilfstreibmittel sollte auch keinen Restgeruch im Schaum hinterlassen.

Bis jetzt waren die handelsüblichen Treibmittel der Wahl niedrigsiedende Chlorfluorkohlenstoffe (CFC), wie Dichlordifluormethan (R-12), Trichlorfluormethan (R-11) und ähnliche Produkte, sowie Dichlormethan. Letzteres und R-11 waren das bevorzugte Hilfstreibmittel zur Verwendung bei biegsamen Schäumen.

Vor kurzem wurde die fortgesetzte Verwendung dieser Hilfstreibmittel wegen Sicherheits- und Umweltüberlegungen in Frage gestellt. Dichlormethan wird als möglicherweise giftig und als möglicherweise Tiercarcero-gen mit geringer Stärke angesehen, und das Aussetzen und die erlaubte Konzentration in der Luft wird wahrscheinlich stark eingeschränkt, was seine fortgesetzte Verwendung für die Industrie unpraktisch macht. Von R-11 und ähnlichen CFC wird angenommen, daß sie bei der möglichen Zerstörung des Ozons in der oberen Stratosphäre mit möglichen schädlichen Langzeitgesundheits- und klimatischen Wirkungen beteiligt sind.

Es gab viele Versuche mit anderen Substanzen, um die gleichen Wirkungen ohne Verwendung der üblichen Hilfstreibmittel zu erreichen. Wegen des engen Bereichs von Eigenschaften für akzeptable niedrigsiedende flüssige Treibmittel wurde keines kommerziell verwendet.

5        Verschiedene andere Verfahren wurden ebenfalls auf dem Fachgebiet vorgeschlagen, um den Bedarf dieser handelsüblichen Hilfstreibmittel zu beseitigen oder zu verringern. Eine solche Alternative schlägt die Verwendung von Kohlenmonoxid, gebildet durch die Zersetzung von Ameisensäure als Hilfstreibmittel vor. Das Verfahren hat keine Akzeptanz gefunden, da Ameisensäure ein stark korrosives Produkt ist und das  
10        gasförmige Abbauprodukt, Kohlenmonoxid, sowohl stark giftig als auch innerhalb eines sehr weiten Bereichs der Explosionsgrenzen (12.5 bis 74.2 %) in der Luft entflammbar ist.

Ein anderes bekanntes Verfahren zur Verringerung der Schaumdichte bezieht das Gießen des Schaums in Formen oder ähnliche Behälter, die in eine verschlossene Kammer gegeben werden, ein. Eine Verringerung des Atmosphärendrucks innerhalb der  
15        Kammer während des Anstiegs des Schaums ergibt ein fertiges Produkt mit verringerter Dichte ohne Zugabe von gaserzeugenden Bestandteilen. Eine solche Behandlung ist schwierig zu kontrollieren und ist für den Großteil der handelsüblichen Produktionsanlagen nicht anwendbar, die kontinuierliche Bahnen oder Blöcke aus biegsamem Polyurethanschaum herstellen.  
20

Es existiert die Technologie zur Herstellung stabiler Emulsionen von Gasen, einschließlich Luft, im steigenden Schaum. Dieses Schaumbildungsverfahren erfordert die Verwendung von Druckschäumungsausrüstung und ist nicht für die Herstellung von Schäumen mit niedriger Dichte und/oder von Weichschäumen geeignet.

25        Es wurde auch festgestellt, daß das Vorhandensein von Luft und anderen gelösten Gasen in den schaubildenden Bestandteilen vor oder während des Mischens die Erzeugung von Blasen oder nicht hinnehmbaren Löchern im gehärteten Schaumprodukt ergibt.

Andere Alternativen zur Verwendung von Wasser und einem Überschuß an Polyisocyanat und CFC und anderen Kohlenwasserstofftreibmitteln, die vorgeschlagen wurden, schließen Kohlendioxid unter den Quellen gasförmiger schaubildender Verbindungen ein.  
30

Der Wunsch der Verwendung von Kohlendioxid als Hilfstreibmittel zum Ersetzen eines Teils oder des gesamten Wassers und/oder der üblichen halogenierten Treibmittel, die gegenwärtig verwendet werden, ist offensichtlich, da solche Zusätze keine Harnstoffstrukturen oder Wärme erzeugen würden und nicht teureres Isocyanat verbrauchen würden. Außerdem würde CO<sub>2</sub> keine Probleme der Entflammbarkeit aufweisen und die  
35

Menge an toxischen oder möglicherweise schädlichen Abgasen in der Anlage und der Atmosphäre verringern.

Jedoch ist die einfache Zugabe von Kohlendioxid in gasförmiger Form als zugegebener Bestandteil zu der Schaumzubereitung beim Mischerkopf nicht wirksam. Eine meßbare Wirkung auf entweder die Dichte noch die Festigkeit wird nicht erreicht. Mehrere andere Verfahren wurden zur Einbringung von CO<sub>2</sub> in die schaubildenden Ausgangsstoffe vorgeschlagen.

Zum Beispiel wurde in US-A-3184419 vorgeschlagen, daß verflüssigtes CO<sub>2</sub> in ein Vorpolymergemisch in einer Menge von bis zu vier Gew.-% eingemischt wird. Das CO<sub>2</sub> wird in den Vorpolymerstrom mit 150 Atmosphären (15.2 MPa) Druck durch eine Atomisierdüse eingebracht. Das CO<sub>2</sub> enthaltende Vorpolymer wird in den Mischer gegeben, der auf 300 psig (2.17 MPa absolut) gehalten wird. Die Verwendung von hohem Druck in üblichen Mischkammern ist wegen technischen Problemen nicht erwünscht. Außerdem gibt es keine Offenbarung, wie das CO<sub>2</sub> in dem Gemisch gehalten wird, wenn der Druck verringert wird, da das Material aus dem Mischer in Atmosphärendruck entnommen wird. Es gibt auch keinen Hinweis der Wirkung der Zugabe von verflüssigtem CO<sub>2</sub> mit niedriger Temperatur zu der schaubildenden Masse. Es werden keine Daten über die physikalischen Eigenschaften des Schaums bereitgestellt, mit denen die Wirkung des Verfahrens auf die Dichte des hergestellten Schaums bestimmt werden kann.

In US-A-4284728 wird die Zugabe von Kohlendioxid als Stabilisator vorgeschlagen, d.h. zur Verminderung der Reaktivität der als Vernetzungsmittel bei der schaubildenden Reaktion verwendeten reaktiven Amine zur Herstellung von hochelastischen oder HR-Schäumen. Ein Gemisch von Polyol und Diaminvernetzungsmittel wird mit CO<sub>2</sub>, wie durch Anschwänzen, bis zu einer Konzentration von 2.0 mol CO<sub>2</sub> pro Äquivalent Vernetzungsmittel, behandelt. Jedoch zeigten HR-Schäume, erhalten unter Verwendung der CO<sub>2</sub>-Behandlung, eher eine höhere Dichte als eine geringere Dichte, als die ohne CO<sub>2</sub>-Behandlung unter vergleichbaren Bedingungen hergestellten.

Eine Apparatur zur Verwendung bei der kontinuierlichen Herstellung von Formkörpern aus biegsamem Polyuretanschaum, die eine feinverteilte stabile Gasdispersion in einen der schaubildenden Bestandteile einbezieht, wurde in US-A-4526907 offenbart. Unter den Inertgasen wird CO<sub>2</sub> vorgeschlagen. Während die Herstellung eines Stroms, der makroskopische Blasen enthält, zur Herstellung von Formkörpern geeignet sein kann, ist das Vorhandensein von vorgeformten Blasen in der flüssigen schaubildenden Zusammensetzung beim Gießen eines biegsamen frei steigenden Schaums unerwünscht, da es zu nicht hinnehmbaren Mängeln im fertigen Produkt führen kann.

Es wurde in EP-A-0145250 auch vorgeschlagen, daß Addukte von CO<sub>2</sub> zur Verwendung als zusätzliche Treibmittel bei der Polyurethanschäumherstellung hergestellt werden können. Das CO<sub>2</sub>-Addukt wird durch Lösen von CO<sub>2</sub> in dem Polyol, entweder Polyether oder Polyester, in Gegenwart von mindestens einer Flüssigkeit mit  
5 niederem Molekulargewicht, wie Wasser, und bestimmten Aminen und Halogenkohlenstofftreibmitteln des üblicherweise bei der Polyurethanschäumherstellung verwendeten Typs hergestellt. Diese Addukte werden durch Reaktion mit dem TDI destabilisiert, wobei CO<sub>2</sub> als Gas in dem schaubildenden Reaktionsgemisch freigesetzt wird. Das offen-  
10 barte Verfahren war auf das Mischen und Lösen des festen und gasförmigen CO<sub>2</sub> in einem Druckkessel in einem Polyol, das auch Wasser, Trichlorfluormethan, Silicon, einen Zinnkatalysator und einen Aminbeschleuniger enthielt, beschränkt. Während dieses Verfahrens die Verringerung von Wasser und Isocyanat bei der schaubildenden Reaktion zu ermöglichen scheint, ist die Qualität der endgültigen Schaumprodukte nicht vollständig  
15 offenbart. In einem Beispiel wurde von einem Schaumschrumpfen berichtet. Außerdem kann das Verfahren zum Einbringen von CO<sub>2</sub> durch Lösen in dem Polyolbestandteil, der auch alle anderen "Flüssigkeiten mit niederem Molekulargewicht" enthält, die die Zubereitung umfaßt, ein schwerer Nachteil unter den aktuellen Verfahrensbedingungen der kontinuierlichen Herstellung biegsamer Schäume sein, bei denen es häufig erforderlich ist, Formulierungsanpassungen im Betrieb, d.h. durch Ändern des Verhältnisses der ver-  
20 schiedenen Bestandteilmischungen bei Eintritt in den Mischerkopf, vorzunehmen.

Die Verwendung eines CO<sub>2</sub>-Addukts ist auch in US-A-4735970 bei der Herstellung von steifen Schäumen mit dem Integralschäumverfahren offenbart. Das Addukt ist ein Reaktionsprodukt von CO<sub>2</sub> mit bestimmten Aminen, die mindestens eine sekundäre Aminogruppe, keine primären Aminogruppen und mindestens eine primäre oder sekun-  
25 däre Hydroxylgruppe enthalten, mit der Maßgabe, daß nicht mehr primäre Hydroxylgruppen als Aminogruppen vorhanden sind, und gegebenenfalls Wasser. Obwohl angegeben ist, daß das Verfahren bei der Herstellung von biegsamen oder halb-steifen Schäumen mit dem Blocksäumen oder Laminierungsverfahren verwendet werden können, sind keine anderen Beispiele als die Schaumbildung von steifen Schäumen gegeben.

30 Es ist daher eine Aufgabe dieser Erfindung, Verfahren zur Verwendung bei der Verringerung der Dichte von Polyurethanschäumprodukten ohne Verwendung zusätzlicher Wasser-Isocyanat-Reaktionen oder Hilfstreibmittel, die giftig oder für die Umwelt nachteilig sein können, bereitzustellen.

Es ist auch eine Aufgabe der Erfindung, Verfahren zur Verringerung der Dichte von Polyurethanschäumen bereitzustellen, die (1) in der Praxis relativ einfach und wirtschaftlich sind, (2) leicht angepaßt werden können, um geänderten Zuständen und For-  
35 mulierungen, wie für die kontinuierliche kommerzielle Herstellung solcher Schäume er-

forderlich, gerecht zu werden, (3) zur Verwendung mit einer Vielzahl von Schäumen, einschließlich steifer, halb-steifer und biegsamer, Polyether und Polyesterpolyole und Polymerpolyole, Schäume mit hoher Elastizität und für Zubereitungen, die übliche Zusätze einbringen, wie Farbstoffe, Weichmacher, Füllstoffe, Verbrennungsmodifikatoren und dgl., geeignet sind. Vorzugsweise sollten solche Verfahren ohne weiteres für bestehende Schaumherstellungsapparaturen anpaßbar sein.

Eine andere Aufgabe der Erfindung ist, Verfahren zur Verringerung der Dichte solcher Schäume bereitzustellen, die auch einen verbesserten Druckverformungsrest und verbesserte Zellstruktur zeigen, die frei von Löchern sind, die durch andere gelöste Gase verursacht werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaum mit geringerer Dichte mit einem verbesserten Härtungsmuster durch Beseitigung oder Verringerung von übermäßigem Kühlen, das die Verwendung üblicher Hilfstreibmittel begleitet, bereitzustellen.

Die vorstehenden Aufgaben und andere wurden durch die Erfindung, die nachstehend beschrieben wird, erfüllt.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Es wurde festgestellt, daß Kohlendioxid in schaubildende Ausgangsstoffe zur Freisetzung in steigenden Schäumen auf wirksame Weise eingebracht werden kann, was deutlich die Dichte verringert und kein unerwünschtes Festwerden oder eine Brüchigkeit solcher Schäume bewirkt.

In ihrem weitesten Sinn schließt die Erfindung das Lösen des CO<sub>2</sub> in dem (den) Ausgangsstoff(en) vor ihrer Einführung in die zur Herstellung des Schaums verwendete Mischkammer ein, sodaß das CO<sub>2</sub> in Lösung in der gemischten flüssigen Phase gehalten wird und wirksam zur Verringerung der Dichte des fertigen gehärteten Produkts ist.

Wir haben festgestellt, daß eine oder mehrere Verbindungen in der Zubereitung mit CO<sub>2</sub>-Gas gesättigt werden können und dieses Gas ausreichend fest in Lösung gehalten wird, sodaß es nicht freigesetzt wird bis zu dem Zeitpunkt, wenn es in der sich ausdehnenden Reaktionsmasse zurückbehalten werden kann und so zur Zellstruktur des endgültigen stabilisierten Schaumprodukts beiträgt. Die Wirkung auf den Schaum ist die Verringerung der Dichte mit nur einer leichten Abnahme in der Festigkeit und der lasttragenden Fähigkeit des Schaums. Das Ergebnis ist im Gegensatz zu der Wirkung, die von CO<sub>2</sub>, erzeugt aus TDI und Wasser, erhalten wird, die als Nebenwirkung ein Festwerden erzeugt und die Zugeigenschaften verschlechtert oder zur Verwendung üblicher Hilfstreibmittel, die ein deutliches Weichwerden des endgültigen Schaumprodukts bewirken.

Die Sättigung der Bestandteile kann mit einem statischen Kontakt durchgeführt werden, d.h. durch Inkontakthalten der Substanzen mit einer Atmosphäre von  $\text{CO}_2$ , obwohl dieses Verfahren dazu neigt, langsam zu sein. Sie kann wirksamer unter Einblasen von  $\text{CO}_2$  in diese Flüssigkeit und Entweichenlassen des Überschusses, bis ein Gleichgewicht erreicht ist, durchgeführt werden. Eine Mitführung von Blasen ist zu vermeiden. Eine weitere Verbesserung kann unter Durchführen des Verfahrens bei einem größeren Druck als Atmosphärendruck erreicht werden. Jeder der Schaumbestandteile kann für diesen Zweck verwendet werden, aber die in den größten Mengen vorhandenen, die die größte Löslichkeit für  $\text{CO}_2$  zeigen, sind bevorzugt, um eine maximale Verringerung der Dichte zu erreichen.

Die bevorzugten Bestandteile sind:

- A. Polyol - Polyether, Polyester oder Gemische davon,
- B. Polyol mit zugegebenem Siliconmodifikator,
- C. TDI oder andere Isocyanate, die zur Herstellung eines Schaums geeignet sind,
- D. Prepolymere, wie jene aus verschiedenen Gemischen von Polyol und Isocyanat hergestellten, einschließlich die als Quasiprepolymere bezeichneten. Das  $\text{CO}_2$  kann zu einer Charge des Prepolymers, das bereits hergestellt wurde, gegeben werden oder kann bei der Herstellung des Prepolymers zugegeben werden.

Es wird bei der Erfindung auch betrachtet, bei dem Verfahren modifizierte Polyole zu verwenden, die erhöhte Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  zeigen. Solche modifizierten Polyole weisen Seitenketten, ACN, Styrol oder andere Bestandteile auf. Die Kriterien für die Wahl solcher modifizierter Polyole sind: Erhöhung der Viskosität, und/oder Erleichterung der Erzeugung von Addukten mit  $\text{CO}_2$ , oder Erhöhung der Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in dem modifizierten Polyol, oder eine Zubereitung des modifizierten Polyols mit anderen Bestandteilen.

Obwohl das Einführen von  $\text{CO}_2$  in die Schaummischkammer keine Wirkung auf die Verringerung der endgültigen Dichte des Schaums hat, kann das  $\text{CO}_2$ -Gas wirksam bei einem höheren Druck als Atmosphärendruck an einem Punkt vor der Mischkammer eingeführt werden. Das kann durch Einpressen des  $\text{CO}_2$  in den Bestandteil-Zugabestrom in einem Abstand vom Mischerkopf erreicht werden, der ermöglicht, daß das  $\text{CO}_2$  in dem maximal möglichen Ausmaß gelöst wird.

Die erforderlichen Drücke sind die zur Überwindung des Leitungsdrucks des flüssigen Bestandteils erforderlichen. Höhere Drücke als diese können vorteilhaft sein, sind aber nicht erforderlich. Die einbezogenen Drücke können mit der verwendeten Apparatur und dem Verfahrensstrom variieren und können von leicht über Atmosphären-

druck bis 2000 psi (13.80 MPa) oder höher betragen. Der bevorzugte Bereich ist 75 bis 900 psi (520 kPa bis 6.21 MPa).

Der Wirkungsgrad des Verfahrens wird durch Einpressen des Gases so weit von der Mischkammer wie praktisch und unter Verwendung von leistungsfähigen Dispergierdüsen verbessert, wie den zur Dispersion von Gasen in Flüssigkeiten verwendeten. Eine oder mehrere solcher Düsen können gleichzeitig verwendet werden, zum Beispiel um eine Leitung herum angeordnet, die die Flüssigkeit führt. Zusätzlich kann das Mischen in der Leitung, wie die Verwendung eines statischen Mischers, vorteilhaft sein.

Das Einbringen von CO<sub>2</sub> kann vor oder nach der für jeden Bestandteil verwendeten Meßeinrichtung durchgeführt werden.

Überschußmengen an CO<sub>2</sub> sind nicht nachteilig, da jedes Gas, das nicht wirksam im Flüssigkeitsstrom gehalten wird, zum Zeitpunkt des Mischens freigesetzt wird und die Schaumherstellung nicht unterstützt oder behindert.

Eine andere Ausführungsform der Erfindung schließt Verfahren zur Verbesserung des Wirkungsgrades des Verfahrens zum Einbringen von CO<sub>2</sub> in die Zusammensetzung unter Zugabe bestimmter Zusätze, die nicht üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanschaum verwendet werden, ein. Diese Produkte weisen die Eigenschaft auf, daß sie CO<sub>2</sub> in dem gemischten Strom, der in der Schaummischkammer erzeugt wird, halten, bis die Viskosität und die Temperatur der reagierenden schäumenden Masse so sind, daß die Freisetzung des Gases ergibt, daß es in der steigenden Schaummasse zurückgehalten wird und die gewünschte Wirkung der Verringerung der Dichte des fertigen gehärteten Schaums ergibt.

Obwohl diese Wirkung durch Wahl bestimmter generischer chemischer Strukturen erhalten wird, die besonders wirksam sind, um die Löslichkeit zu erhöhen und CO<sub>2</sub>-Gas in der schäumenden Masse zurückzuhalten, um die gewünschte Wirkung zu erreichen, sind die besonders bevorzugten Zusätze üblicherweise Produkte mit niederem Molekulargewicht, um die Zugabe von Inertgewicht zu der schäumenden Masse zu minimieren.

Die Zusätze können entweder als getrennter Strom oder in einem Gemisch mit einem der schaumbildenden Standardbestandteile, wie dem Polyolbestandteil, verwendet werden.

Besonders wirksame Zusätze zur Erhöhung der Löslichkeit des CO<sub>2</sub> in den Ausgangsstoffen und Halten von CO<sub>2</sub> in Lösung bis sich der Schaum zu bilden beginnt, schließen jene ein, die funktionelle Gruppen mit einer Affinität für CO<sub>2</sub>-Gas enthalten und nicht Gruppen mit einem hohen Säure- oder Basengrad enthalten, der das normale Schaumbildungsverfahren beeinträchtigen würde. Die Zusätze schließen ein:

A. Kohlenwasserstoffe mit niederem Molekulargewicht, insbesondere jene, die

stark ungesättigte Strukturen enthalten.

B. Oxime - einschließlich Acetaldehyd-Oxim und Propionaldehyd-Oxim. Diese Gruppe schließt auch die Hydroxylaminvorstufe von Oximen ein.

C. Aldehyde und Ketone, einschließlich Aceton, Methylethylketon und Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraformaldehyd und Glyoxal.

D. Sehr schwache Säuren, wie Borsäure oder Borsäureanhydrid, Kohlensäure, sowie die als Lactone bekannten Substanzen.

E. Im wesentlichen neutrale organische Verbindungen, die sowohl Amin- als auch Säuregruppen enthalten, wie Aminosäuren oder cyclische Produkte, wie die als Lactame bekannten.

F. Sehr schwache Basen, wie Amine.

Die Erfindung schließt weiter Verbesserungen in der Wirksamkeit der Verwendung solcher zugegebener CO<sub>2</sub>-Gase durch neue Abänderungen in den bei dem Verfahren zur Schaumherstellung verwendeten mechanischen Bedingungen und chemischen Zubereitungen ein.

Die entscheidenden Merkmale, die die Wirksamkeit der Verwendung des zur Herstellung der Polyurethanschäume verwendeten Gases bestimmen, schließen die Fähigkeit, das Gas während des sehr kurzen Verfahrens des Mischens der Ausgangsstoffe in Lösung zu halten und das Gas in Lösung zu halten, bis die Viskosität des Polymers ausreichend ist, um das Gas als Emulsion während des restlichen zur Vervollständigung der Polymerisationsreaktion erforderlichen Zeitraums zu halten.

Es ist allgemein bekannt, daß die Zugabe viel größerer Mengen als der normalen Menge von Standard-Silicon-Flüssigkeitseulgatoren die Dichte solcher Schäume unter Bildung leistungsfähigerer Emulsionen und durch Verzögerung der Gelbildung und schließlich des Festwerdens des steigenden Schaums vermindert. Diese Lösung selbst ist häufig nicht praktisch, da sie schlechtere physikalische Eigenschaften des fertigen Schaums und besonders der Luftdurchlässigkeit und des Druckverformungsrests ergibt. Es ist weiter bekannt, daß geringere Dichten unter Verzögerung der Gelbildung durch Erhöhung der verwendeten Menge Diisocyanat (d.h. einen höheren Index) erreicht werden kann. Diese Lösung ergibt ebenfalls im allgemeinen schlechtere physikalische Eigenschaften. Es wird für weiche Schäume mit geringer Dichte das Fehlen von oder verringerte Mengen der Hilfstreibmittel nicht empfohlen, da die zusätzlich durch den Überschuß an Isocyanat erzeugte Wärme leicht einen thermischen Abbau bewirkt, was ein Scorch-Aussehen des Schaums in der Mitte des Blocks ergibt.

Es wurde festgestellt, daß die Zurückhaltung und Verwendung von zugegebenem CO<sub>2</sub>-Gas, wie an anderen Stellen offenbart, deutlich durch entweder (1) Verringerung

der Geschwindigkeit mit der es freigesetzt wird, oder (2) durch Erhöhung der Geschwindigkeit mit der die Viskosität der steigenden Schaummasse erhöht wird, verbessert werden kann.

Die erste dieser physikalischen Wirkungen kann durch starkes Verringern der Temperatur des anfänglichen Gemisches und insbesondere durch Verringerung der Temperatur des verwendeten Polyols erreicht werden. Leichte Anpassungen zur Erhöhung der Menge an Silicon und Katalysator sind üblicherweise erforderlich, um das Gleichgewicht zwischen Schaum- und Gelreaktionen zu halten, was aber innerhalb normaler Anpassungen, die vom geschulten Betreiber der üblichen Apparatur durchgeführt werden, liegt.

Zweitens kann die Geschwindigkeit der Viskositätssteigerung erreicht werden durch im wesentlichen Erhöhen der Temperatur des schäumenden Gemisches entweder durch Erwärmen eines oder mehrerer der Schaumbestandteile oder durch Erwärmen nachdem das Zubereitungsgemisch in den Zubringer gegeben wurde. Solche Änderungen in der Temperatur werden üblicherweise begleitet von Ausgleichsanpassungen an die Formulierung, wie Verringerungen der Menge an Silicon und geringere Katalysatormengen.

Bevorzugte Temperaturen, um das CO<sub>2</sub> in Lösung zu halten, liegen im Bereich von 40°F bis 60°F (4.4°C bis 16°C) oder niedriger, und um eine Geschwindigkeit der Viskositätszunahme im ansteigenden Schaum zu bewirken, im Bereich von 90°F bis 110°F (32°C bis 43.3°C) oder höher.

Weiter können deutliche Verbesserungen im Wirkungsgrad der Verwendung des gelösten CO<sub>2</sub> durch geeignete Wahl der in den Zubereitungen verwendeten Ausgangsstoffe und der zur Kontrolle der Geschwindigkeit des Anstiegs und der beim Gelieren des Schaums verwendeten Bedingungen erreicht werden. Für einen maximalen Wirkungsgrad der Verwendung von gelöstem Gas im ansteigenden Schaum ist es erwünscht, das Entweichen eines solchen Gases zu verhindern, die maximal hinnehmbare Temperatur zu erzeugen und das Festwerden der ansteigenden Schäume soweit wie möglich zu verzögern. Jede dieser vorstehenden Aufgaben kann mit verschiedenen Zubereitungsvariablen, die dem Fachmann bekannt sind, gelöst werden, aber jede von diesen wird üblicherweise von einer oder mehreren unerwünschten Wirkungen auf die Schaumqualität begleitet.

Es wurde jetzt ein Verfahren gefunden, das eine Verzögerung der Gelierung ohne Erhöhung der Temperatur oder Verminderung der gastragenden Kapazität der aufsteigenden Schaummasse erlaubt. Die Verbesserung besteht in dem Ersetzen mindestens eines Teils des trifunktionellen Polyols, das gewöhnlich mit ausgewählten bifunktionellen Polyolen verwendet wird. Bevorzugte Polyole sind jene, die minimale Wirkung auf die

physikalischen Eigenschaften des Schaums haben, wie jene mit einem Molekulargewicht im Bereich von 800 bis 4000. Besonders bevorzugt sind Diole, die eine höhere Viskosität bewirken oder die Löslichkeit des CO<sub>2</sub>-Gases erhöhen, wie jene, die nennenswerte Menge an gepfropften Seitenketten von Styrol, Acrylnitril und ähnlichen Produkten enthalten.

Die übliche Wirkung auf die Verringerung der funktionellen Gruppen des Polyols kann zumindest teilweise durch Einstellen der Emulgator- und Katalysatormenge der Zubereitung oder durch andere Änderungen, die dem Fachmann bekannt sind, überwunden werden.

Eine weitere Verbesserung im erfindungsgemäßen Verfahren zur wirksamen Verminderung der Dichte des Schaums wird durch Zugabe von Substanzen mit gutem Lösungsvermögen für CO<sub>2</sub> zu der Schaumzubereitung erreicht, die die Eigenschaft aufweisen, daß sie zur Zersetzung unter Erzeugung von mehr CO<sub>2</sub> fähig sind.

Propylencarbonat wurde als Zusatz zu Polyurethanzubereitungen mit dem Vorteil vorgeschlagen, daß es vermutlich eine unerwünschte thermische Zersetzung oder "Scorch" verhindert. Obwohl der Mechanismus für eine solche Wirkung nicht offenbart ist, kann das zumindest teilweise von der thermischen Zersetzung von Carbonat zu Propylenoxid, das als Antioxidationsmittel oder Fänger von Abbaukatalysatoren wirkt, abhängen.

Dieses Zersetzungsverfahren wurde auch zur Herstellung von CO<sub>2</sub>-Gas unter Zugabe von Katalysatoren zur Beschleunigung der Zersetzung bei leicht erhöhten Temperaturen während der frühen Stadien der Schaumbildung verwendet. Solche Katalysatoren schließen Säuren oder Basen ein. Von besonderem Interesse sind Salze oder poröse Füllstoffe, die als "Träger" für das organische Carbonat verwendet werden können und gleichzeitig als Katalysator für die Zersetzung bei relativ geringer Temperatur wirken.

Ein weiterer Vorteil solcher Zusätze ist die Tatsache, daß sie wiederum die Löslichkeit von CO<sub>2</sub>, das zu dem Gemisch von Polyol und Carbonat gegeben wurde, erhöhen und so eine weitere Verminderung der Dichte ermöglichen.

Bevorzugte organische Carbonate sind jene mit geringem Molekulargewicht und insbesondere Propylencarbonat und Ethylencarbonat und ihre Gemische. Bevorzugte Zersetzungskatalysatoren sind Neutralsalze, die keine nachteilige Wirkung auf die Schaumherstellung oder den fertigen Schaum haben. Besonders bevorzugte Neutralsalze sind die von Mg, Ca, Al und Elemente der Gruppen 2A, 3A und 4A des Periodensystems sowie komplexe organische Produkte, d.h. Erdalkalimetalle, wie Silicate, Aluminate, Tone etc., die auch als Absorptionsmittel für die reaktive Spezies dienen können.

Weitere Verbesserungen in der Wirksamkeit der Verwendung solcher zugegebener CO<sub>2</sub>-Gase werden unter Zugabe von Substanzen erhalten, die schnell und wesentlich

die Viskosität eines der Zubereitungsbestandteile und des anfänglichen schäumenden Gemisches erhöhen, sodaß die Löslichkeit des zu der Lösung gegebenen CO<sub>2</sub> erhöht wird.

Es wurde festgestellt, daß bestimmte Zusätze die Fähigkeit aufweisen, die Viskosität der üblicherweise bei der Herstellung von Polyurethanschäumen verwendeten Polyole deutlich zu erhöhen, ohne daß sie selbst eine wesentliche Masse zu dem Schaum hinzufügen. Das Gemisch wiederum erhöht die Löslichkeit des gasförmigen CO<sub>2</sub> und die Fähigkeit, es in Lösung zu halten, bis die Polymerisationsreaktion ausreichend abgelaufen ist, um das entwickelte CO<sub>2</sub> in der aufsteigenden Schaummasse zu halten.

Die Zusätze, die am wirksamsten sind, um die gewünschten Wirkungen zu erreichen, schließen fein verteiltes Siliciumdioxid und Kieselgel und organische Substanzen ein, wie die sogenannten "Superabsorptionsmittel", wie die durch Stärke-gepfropfte Natriumpolyacrylate, natürliche Alginat, modifizierte Celluloseprodukte und Polyvinylalkohol oder -acetate wiedergegebenen.

Andere Zusätze schließen nichtionische Derivate von Zucker, wie Polyethylenglykol-120-methylglucosediolat, einen hydroxylethylierten Glucosester und ähnliche Verbindungen ein.

Diese Produkte werden in einem Verhältnis von etwa 1 - 10 Teilen pro hundert Teile Polyol zugegeben, wobei thixotrope Gemische gebildet werden.

Wie vorstehend gezeigt, kann das CO<sub>2</sub> unter Druck eingebracht werden, um seine Löslichkeit in den Hauptschaumbestandteilen, wie TDI und Polyol zu erhöhen. Es wurde auch festgestellt, daß der Wirkungsgrad der Verwendung erhöht wird, wenn der Druck so lang wie möglich während und unmittelbar nachdem die Hauptbestandteile gemischt werden, gehalten werden kann. Das verbessert die Fähigkeit des Gemisches, CO<sub>2</sub>-Gas in Lösung zu halten, bis die Viskosität des Gemisches ausreichend gestiegen ist, um das Gas in dem steigenden Schaum einzufangen. Für biegsame Schäume unter Verwendung üblicher Herstellungsapparaturen kann das Gas mit mehreren hundert Pfund (pound) Druck eingepreßt werden. Eine praktische Grenze ist der Druck des CO<sub>2</sub>, der aus üblichen Gaszylindern erhältlich ist, der etwa 850 psi (5.86 MPa) oder etwa 60 atm (6.1 MPa) beträgt, wenn der Tank voll ist.

In einer weiteren Verbesserung dieses Verfahrens wird flüssiges CO<sub>2</sub> als "superkritische Flüssigkeit" verwendet und die Auslaßkonfiguration der Mischkammer wird geändert, um zu ermöglichen, daß der Druck ausreichend ist, um diesen Zustand aufrechtzuerhalten. Die "kritische" Temperatur und der Druck wird als der Zustand definiert, bei dem die Dichte des flüssigen und gasförmigen Zustandes gleich sind. Für CO<sub>2</sub> ist das bei 31.1°C (88°F) und 72.9 atm (etwa 1073 psi oder 7.398 MPa) gegeben. Die kritische Lösungstemperatur ist die Temperatur über der zwei Flüssigkeiten in allen Verhältnissen mischbar sind. Es ist allgemein bekannt, daß superkritische Flüssigkeiten;

wie CO<sub>2</sub>, eine äußerst hohe Stärke als Lösungsmittel zeigen. Unter geeigneten Bedingungen der Temperatur und des Drucks können nahezu unbeschränkte Mengen an CO<sub>2</sub> entweder mit TDI, Polyol oder wenn gewünscht, sogar mit einem Teil der Niedervolumenströme, die gewöhnlich nicht betrachtet werden würden, mischbar sein.

5 Das Verfahren weist besondere Anwendbarkeit auf die Herstellung steifer oder halbsteifer Schaumsysteme auf. Steife Schäume werden vorzugsweise nicht mit CO<sub>2</sub>, sondern mit Chlorfluorkohlenstoffen (CFC) "geblasen", wie Trichlorfluormethan (R-11), Dichlordifluormethan (R-12) oder Gemischen davon, um die Vorteile der sehr hohen Isolationswerte, die dabei erreicht werden, zu haben. Viele steife Schaumanwendungen erfordern diese Eigenschaft nicht. Diese schließen die Verpackung und bestimm-  
10 te Raumfüllanwendungen für zusätzliche Steifheit oder schalldämmende Eigenschaften ein. Eine andere Anwendung für Produkte des Verfahrens schließt aufgespritzten Dachbelag ein.

Kohlendioxid im superkritischen Zustand (über 90°F (32°C) und 1000 psi (6.895  
15 MPa)) wird mit einem oder mehreren der schäumenden Bestandteile gemischt und unter Druck, wie in einem Kolbenmischer oder einer Mischspritzpistole, eingepreßt, wobei das ganze oder ein Teil der üblichen Treibmittel durch CO<sub>2</sub> ersetzt werden.

Das Verfahren ist auch anwendbar auf gespritzte halbbiegsame oder biegsame Schaumsysteme, einschließlich vorgemischter Zweikomponentensysteme.

#### 20 Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Wie vorstehend angegeben, sind die verbesserten Verfahren der Erfindung im kommerziellen Maßstab bei der Herstellung von Polyurethanschaumprodukten praktisch durchzuführen. Solche Schäume werden durch Mischen eines Polyisocyanats, am häufigsten Tolylendiisocyanat oder TDI, mit einem Polyether oder Polyesterpolyol, einem  
25 Treibmittel, das üblicherweise Wasser ist, und mindestens einem von jeweils einem Katalysator oder Beschleuniger, grenzflächenaktiven Mittel und Emulgator, hergestellt. Obwohl Änderungen in der Temperatur der Umsetzungsteilnehmer, sowie Umgebungstemperatur, Druck und relative Feuchtigkeitsbedingungen des Herstellungsbereichs Änderungen in den physikalischen Eigenschaften ergeben können, kann angenommen werden, daß eine gegebene Zubereitung einen Schaum mit im wesentlichen den gleichen Eigenschaften von einem Versuch zum anderen ergibt. Ähnlich ist bekannt, daß Änderungen in den physikalischen Eigenschaften eines gegebenen Ausgangsstoffs von Charge zu Charge auftreten, sogar wenn er von dem gleichen Lieferanten erhalten wird. Jedoch ist  
30 für den Zweck der praktischen Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren, die hier offenbart sind, offensichtlich, daß die Verringerungen in der Dichte der gehärteten

Schaumprodukte, verglichen mit der Standardzubereitung, den erfindungsgemäßen Verfahren zuzuordnen sind.

Außerdem zeigen die experimentellen Daten, daß die Verfahren in einem weiten Bereich auf eine große Vielzahl von Polyurethanschäumen, die heutzutage handelsüblich hergestellt werden, und verschiedene Arten von gegenwärtig verwendeten handelsüblichen Apparaturen anwendbar sind.

Wenn nicht anders angegeben, waren die folgenden Beispiele ein Versuch in einer modifizierten Henneke-Schaumapparatur, ausgestattet mit einem Mischer des Nadeltyps, oder in einer anderen Ausführungsform auf einem Admiral-Hochdruckmischerkopf, der über die Gießoberfläche geschwenkt wurde. Die schaubildenden Ausgangsstoffe wurden aus einem geneigten Fördersystem mit einstellbarer Geschwindigkeit entnommen, das auf eine Weite von etwa 35 inch (890 mm) eingestellt wurde. Die Dichtemessungen basieren auf Proben des gehärteten Schaums mit 12 inch x 12 inch x 2 inch (305 mm x 305 mm x 51 mm). Die Einkerbdruk-Biegungswerte (IFD) wurden gemäß dem Testverfahren ASTM Verfahren D 3574-86 erhalten. Die Luftdurchlässigkeitswerte wurden gemäß dem G-Test (Luftfluß) nach ASTM bestimmt, wobei alle Ergebnisse in britischen Einheiten und nicht in metrischen Einheiten angegeben sind.

Folgende Abkürzungen werden in der folgenden Beschreibung verwendet:

#### Maßeinheiten

pcf - Pfund pro Kubikfuß (Dichte)

cfm - Kubikfuß (Luft) pro Minute (Luftdurchlässigkeit, gemessen mit dem Test G des ASTM-Verfahrens D 3574-86.)

cfh - Kubikfuß pro Stunde

phr - Teile pro hundert Teile Polyolharz

psi - Pfund pro Quadratinch

Die Maßeinheiten pcf, Gallone, cfm und psi können wie folgt in metrische Einheiten umgerechnet werden:

$$1 \text{ pcf} = 16.02 \text{ kg m}^{-3},$$

$$1 \text{ cfm} = 4720 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1},$$

$$1 \text{ psi} = 6895 \text{ Pa},$$

$$1 \text{ Gallone} = 3.78 \text{ l.}$$

#### Polyetherpolyole

3550 - Polyethertriol, basierend auf Glycerin, umgesetzt mit Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 48 (erhältlich von Texaco oder Arco als Thanol F 3550).

15082-Ein Polyetherpolyolgemisch des gleichen Typs wie Thanol F 3550 plus

ein Glycerin-Propylenoxid und ein Polyether des Saccharose-Ethylenoxid-Propylenoxid-Typs (erhältlich von Dow Chemical als XUS 15082.00).

3901 - Ein Polyether (Polyoxyalkylen)-Polyol, basierend auf Glycerin, mit einer Hydroxylzahl von etwa 28 (erhältlich von Mobay Chemical als Multanol 3901).

3140 - Ein Polyetherpolyol mit einer Hydroxylzahl von 44 (erhältlich von Dow Chemical).

E 646- Ein Polymerpolyol-Polyether, der ein gepropftes Styrolacrylnitril-Copolymer und ein Homopolymer mit einer Hydroxylzahl von etwa 27 enthält (erhältlich von UCC als Niax Polyol E 646).

1055 - Ein Polyetherdiol, das ein Styrolcopolymer enthält und eine Hydroxylzahl von 66 aufweist (erhältlich von BASF).

#### Polyesterpolyole

Eine Vielzahl von Polyestern mit endständiger Hydroxylgruppe, basierend auf Glycerin, Diethylenglykol und Adipinsäure.

#### Isocyanat

MF-192 - Ein Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Polymeren mit höherem Molekulargewicht mit einer Funktionalität von etwa 2.2 und etwa 28 % NCO-Gehalt (erhältlich von Rubicon-ICI).

TDI 80/20 - Ein Gemisch aus 2,4- und 2,6-Tolylendiisocyanat in einem Verhältnis von 80 % - 20 %.

#### Silicone

Q 25160 - Ein Polysiloxan (erhältlich von Dow Corning).

#### Andere Substanzen

Niax A-1 - Bis(2-dimethylaminoethyl)ether (70 %) in einem Propylenglykol (30 %) (erhältlich von Union Carbide Corp).

Dabco 33 LV- Triethylendiamin (33 %) in Propylenglykol (67 %) (erhältlich von Air Products Chemicals Corp).

C4 - Zinn(II)-octanoat (50 %) in Phthalsäuredioctylester (50 %) (erhältlich von Witco Chemicals, Inc.).

C 232 - Aminkatalysator, der ein Gemisch aus 3 Teilen eines Gemisches von Bis(2-dimethylaminoethyl)ether (70 %) und Dipropylenglykol (30 %)

und 1 Teil Triethylendiamin (33 %) und Propylenglykol (67 %) ist.

T-10 - Ein Gemisch aus 50 % Zinn(II)-octanoat und 50 % Phthalsäuredi(2-ethylhexyl)ester (erhältlich von Air Products).

16 D - N-Cetyldimethylamin (erhältlich von Lonza).

5 L 5307 - Ein Polyethylenoxid-Methylsiloxan-Copolymer (erhältlich von Union Carbide Corporation).

UL 5 - Ein Gemisch aus Dibutylzinndilaurat in Di(2-ethylhexylphthalat) 50/50 (erhältlich von Witco Chemical).

DEOA - Diethanolamin (85 %) - Wasser (15 %)

10 DE 60F - Ein Gemisch aus 80 % - 85 % Pentabromdiphenyloxid und 15 % - 20 % eines aromatischen Phosphatweichmachers (erhältlich von Great Lakes Chemicals).

Polycat - Warenzeichen für tertiäre aliphatische Aminkatalysatoren, erhältlich von Abbott Labs (jetzt Air Products). Bestimmte Produkte weisen eine  
15 Nummer nach dem Warenzeichen auf.

Glucamat

DOE 120 - Polyethylenglykol-120-methylglucosediöleat (erhältlich von Amerchol, CPC International).

20 Wenn sich die Ergebnisse auf die Herstellung von Handchargen beziehen, wurden folgende Verfahren verwendet:

Alle Bestandteile außer TDI wurden gewogen, in einen Becher gegeben und gemischt. Das vorgewogene TDI wurde dann zu den anderen gemischten Bestandteilen im Becher gegeben, wenige Sekunden gemischt und in eine mit Papier ausgekleidete  
25 Metallform mit 8 inch x 8 inch (203 mm x 203 mm) oder 14 inch x 14 inch (356 mm x 356 mm) gegeben. Die Anstiegszeit wurde aufgezeichnet und die Probe für etwa 10 Minuten in einen Ofen bei etwa 150 - 160°C gegeben, um die Oberflächenklebrigkeit zu vermindern. Die Probe wurde nach dem Entfernen aus dem Ofen abgekühlt. Die Probe wurde aus der Form genommen, das Papier abgelöst und der Schaum für weitere Unter-  
30 suchungen zerschnitten.

Wenn nicht anders besonders beschrieben oder modifiziert, ist eine typische Handchargen-Zubereitung, die bei der praktischen Durchführung der Erfindung verwendet wird, in der folgenden Vorschrift beschrieben:

	<u>Bestandteil</u>	<u>Menge (phr)</u>
	3550	100
	TDI 80/20	56.5
	Index	102
	Wasser	5.0
5	Q 25160	1.4
	Al/33LV 3:1	0.07
	C-4	0.5

Bei Apparaturversuchen, wie im einzelnen nachstehend beschrieben, ist eine typische Zubereitung, die bei der praktischen Durchführung der Erfindung geeignet ist, folgende:

	<u>Bestandteil</u>	<u>Menge (phr)</u>
	3550	100
	TDI 80/20	56.54/102
	Q 25160	1.4
15	T-10	0.5
	Wasser	5
	C232/Polyol - 1:4	0.3

Es ist auch klar, daß alle der Atmosphäre ausgesetzten Reagenzien schließlich einen Gleichgewichtszustand erreichen, in dem eine begrenzte Menge an atmosphärischem CO<sub>2</sub> in dem Ausgangsstoff gelöst ist. Es sollte daher verstanden werden, daß unter Bezugnahme auf Standard-, Kontroll- oder Vergleichszubereitungen in den folgenden Beispielen, die kein gelöstes CO<sub>2</sub> enthalten, gemeint ist, daß kein zusätzliches CO<sub>2</sub> eingepreßt oder anders in dem betreffenden Ausgangsstoff oder Bestandteilszugabestrom gemäß dem Verfahren der Erfindung gelöst wurde, um die CO<sub>2</sub>-Konzentration über die des atmosphärischen Gleichgewichts zu erhöhen.

#### 1. Wirkungen des LöSENS von CO<sub>2</sub> in den Bestandteilszugabeströmen

In den folgenden Beispielen wurden die Polyol- und Isocyanatausgangsstoffe mit CO<sub>2</sub> unter Einbringen von CO<sub>2</sub>-Gas unter Druck in Tanks oder Behälter, die mit Rührern ausgestattet waren, gelöst. Bei jeder Reihe wurde ein Vergleichs-, Kontroll- oder Standardversuch unter Verwendung von Polyol oder Isocyanat aus der gleichen Charge, in der aber kein überschüssiges CO<sub>2</sub> gelöst war, durchgeführt. Wenn mehr als ein Beispiel in einer Reihe CO<sub>2</sub> enthält, wurde die Kontaktzeit des Bestandteils mit CO<sub>2</sub> gegenüber dem (den) vorhergehenden Beispiel(en) erhöht.

	Bestandteil	Beispiel Nr. (* gibt Hand- charge an)	Dichte pcf
<b>TDI 80/20</b>			
5	Kein CO <sub>2</sub>	1A	1.16
	Mit CO <sub>2</sub>	1B	1.09
		1C	1.08
		1D	
		(über Nacht)	1.07
10	Kein CO <sub>2</sub>	* 1E	1.32
	Mit CO <sub>2</sub>	* 1F	1.28
	Überdeckt	* 1G	1.23
	Kein CO <sub>2</sub>	* 1H	1.27
	Mit CO <sub>2</sub> (Diffusor)	* 1I	1.23
15	Kein CO <sub>2</sub>	* 1J	1.29
	Mit CO <sub>2</sub> (Diffusor)	* 1K	1.26
		* 1L	1.26
	Kein CO <sub>2</sub>		1.32
	Mit CO <sub>2</sub>		1.26
20	Kein CO <sub>2</sub>	* 1M	1.25
	Mit CO <sub>2</sub>	* 1N	1.20
	(2 Tage später)		
	Kein CO <sub>2</sub>	* 1P	1.30
	Mit CO <sub>2</sub>	* 1Q	1.24
25	Kein CO <sub>2</sub>	* 1R	1.32
	Mit CO <sub>2</sub>	* 1S	1.26
<b>Polyol</b>			
	3550		
30	Kein CO <sub>2</sub>	* 1T	1.32
	Mit CO <sub>2</sub>	* 1U	1.21
		* 1V	1.19

35 In den folgenden Vergleichsbeispielen wurde CO<sub>2</sub> aus einem Zylinder durch die Polyolzugabeleitung am Mischerkopf unter Verwendung einer Standardpolyetherzubereitung eingebracht. Der Meßgerätsdruck ist angegeben.

Bestandteil	Beispiel Nr.	CO <sub>2</sub> Druck psi	Dichte pcf
Kein CO <sub>2</sub>	1X	-0-	1.19
Mit CO <sub>2</sub>	1Y	50	1.18

5

Obwohl ein Schaum mit guter Qualität erhalten wurde, wurde keine deutliche Verminderung der Dichte beobachtet.

In den folgenden Vergleichsbeispielen wurde CO<sub>2</sub> direkt in den Mischerkopf durch einen Bosch-Düzensatz bei 250 psi in eine Standardpolyetherzubereitung eingepreßt.

10

Beispiel Nr.	CO <sub>2</sub> Geschwindigkeit psi	Dichte pcf
1Z	-0-	1.29
1AA	1.2	1.33
1AB	3.0	1.35
1AC	1.2	1.33
1AD	4.8	1.34
1AE	8.4	1.35
1AF	8.4	1.33

15

20

Diese Ergebnisse zeigen ferner, daß das Einpressen von CO<sub>2</sub>-Gas in den Mischerkopf unter sonst üblichen Verfahrensbedingungen keine Wirkung auf die Verminderung der Dichte des Schaumprodukts hat.

25

## 2. Wirkungen auf die Dichte von CO<sub>2</sub>, gelöst in Polyol-, TDI- und Polyol- & TDI-Ausgangsstoffen

Die folgenden Beispiele wurden unter Verwendung einer Standard-Polyether-Polyurethan-Schaumzubereitung, bei der CO<sub>2</sub> in dem Polyolausgangsstoff und dem TDI-Ausgangsstoff bei 25°C ± 2°C gelöst war, hergestellt.

30

Beispiel		Dichte
2A	Kein CO <sub>2</sub>	1.32
2B	CO <sub>2</sub> in TDI	1.30
2C	CO <sub>2</sub> in Polyol	1.26
2D	CO <sub>2</sub> in TDI & Polyol	1.25

35

Diese Reihe von Beispielen zeigt die Verminderung der Schaumdichte, die erhalten werden kann, wenn sowohl die Polyol- als auch TDI-Ausgangsstoffe gelöstes CO<sub>2</sub> enthalten.

### 3. Wirkung der Zugabe von Silicon zu dem Polyetherpolyol

Unter Verwendung der gleichen Apparatur, wie vorstehend beschrieben, wurde CO<sub>2</sub> mehrere Stunden in ein Gemisch aus 1000 g 3140 Polyetherpolyol und 14.0 g Q25160 Silicon-Emulgator bei einer Temperatur von 23 - 24.5°C geleitet. Eine Handcharge des unter Verwendung einer Standardzubereitung hergestellten Schaums wies eine Dichte von 1.28 pcf auf. Eine Handcharge, hergestellt aus einem Polyol, das gelöstes CO<sub>2</sub> enthält, wies eine Dichte von 1.26 pcf auf, während die gleiche Zubereitung unter Verwendung des Polyol- und Silicongemisches, das gelöstes CO<sub>2</sub> enthält, eine Dichte von 1.22 pcf aufwies. Diese Beispiele zeigen, daß das Vorhandensein eines Siliconemulgators in dem Polyol zum Zeitpunkt der Behandlung mit CO<sub>2</sub> die Wirkung der Verminderung der Dichte des fertigen Schaums verglichen mit einem Polyetherharz, daß kein überschüssiges gelöstes CO<sub>2</sub> enthält, erhöht.

### 4. Wirkung von in einem Polyether-Prepolymer gelöstem CO<sub>2</sub> auf die Dichte

Unter Verwendung der vorher beschriebenen Apparatur wurde CO<sub>2</sub> in ein Prepolymer eingeleitet, das durch Zugabe von 35.0 g TDI (80/20) zu etwa 1000 g eines 3140 Polyetherpolyolharzes hergestellt worden war. CO<sub>2</sub> wurde mehrere Stunden lang zu dem Prepolymer gegeben, das eine Temperatur von 23 - 26°C aufwies, ohne daß eine Zunahme im Gewicht beobachtet wurde. Wenn Handchargen des Schaums hergestellt wurden, wurde eine geringfügige Verminderung der Dichte von 1.27 pcf der Kontrolle auf 1.26 pcf für den aus den Prepolymerprodukten hergestellten Schaum beobachtet. Das zeigt, daß CO<sub>2</sub> nicht ohne weiteres in dem Prepolymerbestandteil allein löslich ist und daß eine geringfügige Verminderung in der Schaumdichte bei der Herstellung von Handchargen durch Behandlung oder Aussetzen des Prepolymergemisches gasförmigem CO<sub>2</sub> bei Umgebungsdruck beobachtet wird.

### 5. Einpressen von CO<sub>2</sub> unter Druck in Bestandteils-Zugabeströme

Es wurde eine Apparatur aufgebaut, um abgemessene Einbringung von CO<sub>2</sub> unter Druck in den Bestandteils-Zugabestrom strömungsaufwärts vom Mischer in einer Schaumherstellungsanlage, die zur kontinuierlichen Herstellung von Blöcken mit einer Weite bis zu 35 inch (889 mm) fähig ist, zu ermöglichen.

Eine 0.25 inch (6.35 mm) Atomisierdüse (hergestellt von Spraying Systems, Modell LNND 26 SS) wurde in die Polyolzugabeleitung zwischen dem Lagertank und der Polyolpumpe eingebaut. Der Stahltank, ausgestattet mit einem Regler, der CO<sub>2</sub> mit einem Anfangsdruck von 800 bis 855 psi enthielt, wurde durch ein Flußmessgerät und ein Blaslanzen-Abschlußventil mit der Atomisierdüse verbunden.

Ein ähnlicher Aufbau wurde verwendet, um das Einpressen von CO<sub>2</sub> in den TDI-Zugabestrom durch ein T-Verbindungsstück zu ermöglichen, außer daß eine Circle Seal<sup>®</sup>-Düse in die Leitung zwischen dem Blaslanzen-Abschlußventil und der Atomisierdüse eingebaut und das CO<sub>2</sub> strömungsabwärts von der TDI-Pumpe eingepreßt wurde.

5 Gemäß den bestehenden Rohrnetzbestandteilen zum Mischerkopf wurde die TDI-Leitung in zwei Hochdruckleitungen (300 psi Bosch-Düsen) an gegenüberliegenden Stellen des Mischerkopfs und einer Niederdruckdüse aufgeteilt. Die Niederdruck-Zugabeleitung ist mit einem Niederdruckregelventil und einem Flußmeßgerät ausgestattet, um eine Einstellung der Öffnung und der Zellgröße auf eine dem Fachmann allgemein bekannte Art  
10 zu ermöglichen.

Im Prinzip ist bei der praktischen Durchführung der Erfindung erwünscht, die relative Volumenzugabe durch die Hochdruckdüsen in den Mischerkopf zu maximieren, wobei das Volumen des gelösten CO<sub>2</sub>, das durch den Kopf in den TDI-Strom eintritt, maximiert wird. So geht umso mehr durch das Hochdruckventil, je weniger TDI durch  
15 das Niederdruckventil gelassen wird. Jedoch ist dem Fachmann bekannt, daß eine Einstellung und ein Ausgleich der Hoch- und Niederdruck-TDI-Fließgeschwindigkeiten üblicherweise erforderlich sind, um die optimalen Eigenschaften des fertigen Schaums einzustellen und zu erhalten. Es ist auch klar, daß der Druck auf das CO<sub>2</sub>-Zugabesystem über dem Rückdruck der TDI-Leitung gehalten werden muß, um sicherzustellen, daß ein  
20 ausreichendes Volumen an CO<sub>2</sub> in die Leitung eingebracht wird. Eine überschüssige Druckhaltung des CO<sub>2</sub>-Systems wird durch das Vorhandensein von Blasen, die aus der flüssigen Schaumzusammensetzung aufsteigen, wenn sie aus dem Auslaß des Mischerkopfs auf die Gießoberfläche entnommen wird, angezeigt.

Um den Kontakt zwischen dem in den Zugabestrom eingepreßten gasförmigen  
25 CO<sub>2</sub> zu maximieren, können statische Mischer oder Mischer in der Leitung strömungsabwärts vom Punkt der Zugabe und vor der Mischkammer verwendet werden.

#### 6. Wirkung des Einpressens von CO<sub>2</sub> in den TDI-Bestandteilszugabestrom

Unter Verwendung einer Standard-Polyetherpolyol-Zubereitung ohne Einpressen  
30 des CO<sub>2</sub> in das TDI wurde ein Kontrollschaum 6A mit guter Qualität mit einer Dichte von 1.32 pcf hergestellt.

In drei folgenden Versuchen 6B, 6C bzw. 6D wurde CO<sub>2</sub> in den TDI-Zugabestrom mit einer Geschwindigkeit eingepreßt, die ausreichend ist, um das TDI mindestens zu sättigen, während der volumetrische Fluß des mit Kohlendioxid gesättigten TDI  
35 durch die Niederdruckleitung von der maximalen Zugabe bis im wesentlichen kein TDI variiert wurde. Alle drei Versuche ergaben einen Schaum mit guter Qualität mit Dichtewerten von 1.26, 1.29 bzw. 1.25 pcf.

Diese Reihe von Beispielen zeigte, daß Verringerungen in der Schaumdichte unter Verwendung des Verfahrens des Einpressens von CO<sub>2</sub> in den TDI-Bestandteilszugabestrom zwischen der Pumpe und dem Mischer vergleichbar waren mit denen, die durch Lösen des CO<sub>2</sub> im TDI in dem Lagertank oder Behälter erreichbar waren. Es wurde auch festgestellt, daß jede der aus dem TDI-Bestandteil, der CO<sub>2</sub> enthielt, hergestellten Schaumproben eine bessere Qualität als die Standardprobe oder verbesserte oder feinere Zellstruktur und wesentlich erhöhte Luftdurchlässigkeit aufwiesen.

7. Wirkung der Geschwindigkeit des Einpressens von CO<sub>2</sub> in den TDI-Bestandteils-Zugabestrom

Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Apparatur wurde eine Reihe von Proben hergestellt, um die Wirkung der Erhöhung der Menge des in den TDI-Bestandteils-Zugabestrom eingepreßten CO<sub>2</sub> zu zeigen.

Unter Verwendung einer Standard-Polyetherpolyol-Zubereitung ohne Einpressen von CO<sub>2</sub> wurde ein Schaum 7A mit guter Qualität mit einer Dichte von 1.19 pcf und einer Luftdurchlässigkeit von 2.0 cfm hergestellt.

Unter Verwendung der gleichen Polyetherschaumzubereitung aber unter Variieren der Mengen an eingepreßtem CO<sub>2</sub> wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Beispiel	CO <sub>2</sub> -Geschwindigkeit (cfh)	Meßgerät	Dichte (pcf)	Durchlässigkeit (cfm)
7B	1.55	12	1.13	0.9
7C	.65	6.5	1.14	0.9
7D	.55	6	1.14	1.1
7E	.55	6	1.15	1.3
7F	.12	3	1.16	1.3
7G	1.55	12	1.11	0.9

Diese Proben zeigen das direkte Verhältnis zwischen der Erhöhung der Zugabegeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> zu dem TDI-Bestandteils-Zugabestrom und der Abnahme der Dichte des Schaumprodukts.

8. Wirkung des Einpressens von CO<sub>2</sub> in den TDI-Bestandteils-Zugabestrom, der gelöstes CO<sub>2</sub> enthält

Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Apparatur und einer Polyether-Zubereitung, die 5.2 phr Wasser und 58.51 phr TDI aber kein CO<sub>2</sub> enthält, wurde ein Schaum mit guter Qualität, Bsp. 8A, mit einer Dichte von 1.13 pcf hergestellt.

Unter Verwendung der gleichen Polyether-Zubereitung, aber unter Verwendung von TDI aus einem 60 Gallonen-Lagertank, der gelöstes CO<sub>2</sub> enthielt, wurde ein guter Schaum, Bsp. 8B, mit einer Dichte von 1.07 pcf erhalten.

5 In einem dritten Versuch wurde das TDI mit gelöstem CO<sub>2</sub> aus dem gleichen Tank verwendet und CO<sub>2</sub> auch in die TDI-Zugabeleitung mit geringer Fließgeschwindigkeit eingepreßt. Ein Schaum mit guter Qualität, Bsp. 8C, wurde mit einer Dichte von 1.03 pcf erhalten.

10 Diese Beispiele zeigen, daß eine weitere Verminderung der Dichte durch Einpressen von CO<sub>2</sub> in den Zugabestrom von TDI, der bereits gelöstes CO<sub>2</sub> enthält, erreicht werden kann.

9. Wirkung der Zubereitungsänderung (erhöhter Wassergehalt) und Änderung der Geschwindigkeit des Einpressens von CO<sub>2</sub> in den TDI-Bestandteils-Zugabestrom

15 Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Apparatur und einer Standard-Polyether-Zubereitung mit einer erhöhten Wassermenge (5.2 gegenüber 5.0 phr) und erhöhter TDI-Menge (58.51 gegenüber 56.54 phr) verglichen mit der vorstehend beschriebenen, aber ohne Einpressen von CO<sub>2</sub> wurde ein Schaum mit guter Qualität, Bsp. 9A, mit einer Dichte von 1.16 pcf hergestellt. Unter Verwendung der gleichen Polyetherschaum-Zubereitung, aber unter Variieren der Menge an eingepreßtem CO<sub>2</sub>, wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Beispiel	CO <sub>2</sub> -Geschwindigkeit (cfh)	TDI LP Einstellung	Dichte (pcf)	Durchlässigkeit (cfm)
9B	1.95	30	1.08	1.1
9C	1.05	15	1.10	1.7
25 9D	.90	5	1.10	1.6
9E	.55	0	1.11	2.3

30 Diese Beispiele beweisen das Vorhandensein einer direkten Beziehung zwischen der Abnahme in der Geschwindigkeit der Zugabe von CO<sub>2</sub> und der Zunahme in der Dichte unter verschiedenen Polyetherzubereitungen.

Eine weitere Abwandlung der Polyether-Zubereitung wurde unter Verwendung von 5.2 phr Wasser und 60.01 phr TDI (Index 104) durchgeführt, wobei ein Schaum mit guter Qualität, Bsp. 9F, mit einer Dichte von 1.14 pcf hergestellt wurde.

35 In zwei folgenden Versuchen unter Verwendung der gleichen Zubereitung und im wesentlichen den gleichen Verfahrensbedingungen, aber unter Einpressen von CO<sub>2</sub> in den TDI-Bestandteils-Zugabestrom wurden Schäume mit guter Qualität, Bsp. 9G und 9H, erhalten, wobei beide eine Dichte von 1.07 pcf aufwiesen.

Die Menge oder die Geschwindigkeit des eingepreßten CO<sub>2</sub> in den Zugabestrom des TDI- und/oder Polyolbestandteils wird eingestellt, um die Dichteverminderung des fertigen Schaumprodukts zu optimieren, während man die anderen Gesichtspunkte der Schaumqualität beibehält. Zum Beispiel kann überschüssiges CO<sub>2</sub> ein Spritzen des schaubildenden Gemisches beim Abscheiden auf die Gießoberfläche ergeben. Dieser Zustand kann durch Variieren der mechanischen Drosselungen und Einrichtungen zum Ablegen des Schaums und durch Einstellen der Geschwindigkeit, mit der CO<sub>2</sub> zu einem oder mehreren der Bestandteilsströme gegeben wird, gemildert werden.

Wie immer muß man sich bei der Beurteilung des Zustands der schaubildenden Ausgangsstoffe und des aufsteigenden Schaums auf das Augenmaß des Fachmanns verlassen, um nicht nur die Einspritzgeschwindigkeit des CO<sub>2</sub>, sondern auch die anderen chemischen und mechanischen Bedingungen genauso einzustellen, um die gesamte Schaumqualität aufrechtzuerhalten.

Unter Verwendung der gleichen Zubereitung wie in den Beispielen 9A bis 9H verwendet wurde der Henneke-Mischer durch einen Mischer, hergestellt von Admiral Equipment Company ersetzt, der durch hohen Druck und hoher Scherung und geringe Verweildauer der schaubildenden Zusammensetzung in der Mischkammer gekennzeichnet ist. Eine Vergleichskontrolle mit der gleichen Zusammensetzung wie in Bsp. 9A und ohne zugegebenem CO<sub>2</sub> zu den Zugabeströmen erzeugte einen Schaum guter Qualität, Bsp. 9J, mit einer Dichte von 1.14 pcf. Unter Verwendung der gleichen Polyetherschaumzubereitung, aber unter Variieren der Mengen an eingepreßtem CO<sub>2</sub>, wurden folgende Ergebnisse erhalten:

<u>Beispiel</u>	<u>CO<sub>2</sub>-Geschwindigkeit (cfh)</u>	<u>Einstellung</u>	<u>Dichte (pcf)</u>
9K	1.95	30	1.09
9L	.55	0	1.09
9M	.55	0	1.08
9N	1.45	20	1.10
9P	.55	0	1.07
9Q	.55	0	1.05

Bei Bsp. 9M wurde zusätzliches CO<sub>2</sub> mit dem Siliconbestandteil Q25160 eingepreßt, und in Bsp. 9N wurde das CO<sub>2</sub> mit dem Wasser eingepreßt.

In Bsp. 9P und 9Q wurde die Zubereitung durch Erhöhen des Siliconbestandteils auf 2.2 phr modifiziert.

Diese Reihe von Beispielen zeigt, daß eine Verminderung in der Schaumdichte unter Verwendung einer Mischkammer mit hohem Druck/geringer Verweilzeit erhalten

werden kann, und daß Verminderungen in der Dichte durch Einpressen des CO<sub>2</sub>-Gases in den Silicon-Bestandteils-Zugabestrom erreichbar sind.

10. Wirkung der Temperaturänderung auf TDI, das gelöstes CO<sub>2</sub> enthält

Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Henneke-Apparatur und einer Polyetherzubereitung, die 5.2 phr Wasser und 58.51 phr TDI enthält, wurde ein Schaum mit guter Qualität ohne und mit in dem TDI-Bestandteils-Zugabestrom gelöstem CO<sub>2</sub> bei den Temperaturen und mit den angegebenen Ergebnissen hergestellt:

Temperatur	Dichte (pcf)			
	Kein CO <sub>2</sub>			Mit CO <sub>2</sub>
68°F/20°C	1.18	Bsp. 10A	1.12	Bsp. 10B
72°F/22.2°C	1.13	Bsp. 10C	1.08	Bsp. 10D

Diese Beispiele zeigen, daß die Verwendung eines TDI-Bestandteils, der gelöstes CO<sub>2</sub> enthält, die gewünschte Wirkung der Verminderung der Schaumdichte innerhalb eines üblichen Bereichs von Betriebstemperaturen ergibt.

11. Wirkung der Zubereitungsänderung (erhöhte Wassermenge) und des Einpressens von CO<sub>2</sub> in den TDI-Bestandteils-Zugabestrom

Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Henneke-Apparatur und einer Standard-Polyether-Zubereitung [386-17-C] mit einer erhöhten Wassermenge (5.2 gegenüber 5.0 phr) und erhöhter TDI-Menge (58.51 gegenüber 56.54 phr) verglichen mit den vorstehend beschriebenen, wurde ein Schaum guter Qualität, Bsp. 11A, hergestellt, der eine Dichte von 1.14 pcf aufwies. Zwei folgende Versuche wurden unter Verwendung der im wesentlichen gleichen Zubereitung durchgeführt, außer daß CO<sub>2</sub> in den TDI-Bestandteils-Zugabestrom beide Male mit der gleichen Geschwindigkeit eingepreßt wurde. Der entstandene Schaum aus beiden Versuchen wies eine gute Qualität auf und beide Proben zeigten eine Dichte von 1.08 pcf.

Diese Ergebnisse zeigen, daß eine proportionale Verminderung der Schaumdichte unter Einpressen von CO<sub>2</sub> in den TDI-Bestandteils-Zugabestrom mit entsprechenden Änderungen in den Zubereitungen zur Erzeugung geringerer Dichten unter Erhöhen der Menge an TDI und Wasser als Treibmittel erhalten wird.

12. Wirkung des Einpressens von CO<sub>2</sub> in den Polyetherpolyol-Bestandteils-  
Zugabestrom vor und nach der Pumpe

Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Apparatur und einer Polyether-Zubereitung, die 5.2 phr TDI enthielt, wurde ein Schaum guter Qualität, Bsp. 12A, mit einer Dichte von 1.20 pcf hergestellt.

Unter Verwendung der gleichen Zubereitung und im wesentlichen bei den gleichen Bedingungen wurde CO<sub>2</sub> in die Polyolleitung strömungsaufwärts von der Zugabepumpe eingepreßt. Während geringe Verminderungen in der Dichte des gehärteten Schaums auf 1.17 und 1.18 pcf in Bsp. 12B und 12C beobachtet wurden, wurde bei Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Fließgeschwindigkeit auf 1.55 cfh in Bsp. 12D eine Hohlraumbildung in der Pumpe mit einer Abnahme in der Polyolfießgeschwindigkeit und keine Verminderung der Dichte beobachtet.

In den zwei folgenden Beispielen wurde die gleiche Zubereitung verwendet, außer daß das TDI gelöstes CO<sub>2</sub> enthielt; zusätzlich wurde CO<sub>2</sub> in den Polyolzugabestrom nach der Pumpe und vor der Mischkammer eingepreßt. Die Dichte des gehärteten Schaums betrug 1.10 pcf für Bsp. 12E bzw. 1.11 pcf für Bsp. 12F.

Diese Beispiele zeigen, daß eine größere Dichteverminderung erreicht werden kann, wenn gasförmiges CO<sub>2</sub> in die Zugabeleitung strömungsabwärts von der Beschickungspumpe eingepreßt wird.

13. Wirkung des Einpressens von CO<sub>2</sub> in den Polyetherpolyol-Bestandteils-  
Zugabestrom und Zubereitungsänderungen (Silicon & Katalysator)

Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Apparatur und einer Polyether-Zubereitung, die 5.2 phr Wasser und 58.87 phr TDI und 1.4 phr eines grenzflächenaktiven Siliconmittels (Q25160) aber kein CO<sub>2</sub> enthält, wird ein Schaum mit guter Qualität, Bsp. 13A mit einer Dichte von 1.16 pcf hergestellt.

Bei einem zweiten Versuch wird die vorstehende Zubereitung durch Verminderung der Siliconmenge auf 0.8 phr modifiziert, der C232 Katalysator wird weggelassen und ein tertiärer aliphatischer Aminkatalysator, wie Polycat 12 von Air Products, wird zugegeben. Zusätzlich wird CO<sub>2</sub> in den Polyolzugabestrom zwischen der Pumpe und dem Mischerkopf eingepreßt und TDI, das gelöstes CO<sub>2</sub> enthält, aus dem Lagertank gepumpt. Ein Schaum mit guter Qualität, Bsp. 13B, mit einer Dichte von 1.10 pcf wird erhalten.

Eine andere Standardpolyether-Zubereitung wurde unter Verwendung eines Polyetherpolyols (Polyoxyalkylen) auf Glycerinbasis (wie Multranol<sup>®</sup> 3901, vertrieben von Mobay Chemical) hergestellt, die einen Kontrollschaum Bsp. 13C mit einer Dichte von 1.32 pcf ergab.

Unter Verwendung der gleichen Zubereitung, aber mit TDI, das gelöstes CO<sub>2</sub> aus dem Lagertank enthielt und in den Polyol-Zugabestrom eingespritztes CO<sub>2</sub>, wurde ein Schaum vergleichbarer Qualität Bsp. 13D mit einer Dichte von 1.25 pcf erhalten.

Bei einem dritten Versuch wurde die Menge des Zinnkatalysators um 50 % verringert, wobei wieder ein Schaum vergleichbarer Qualität Bsp. 13E, aber mit einer Dichte von 1.28 pcf hergestellt wurde. Es sollte angemerkt werden, daß diese Änderung in der Zubereitung die Öffnung des Schaums verbesserte, bestimmt durch die Luftdurchlässigkeit, gemessen als 1.2 cfm, verglichen mit 0.9 cfm für die Kontrolle Bsp. 13C. Das ist bedeutend, da solche Zubereitungsänderungen zur Verbesserung der Öffnung üblicherweise von einer Zunahme der Dichte begleitet sind.

#### 14. Wirkung des Einpressens von CO<sub>2</sub> in den MDI-Bestandteils-Zugabestrom im Polyetherschaum

Folgende Schaumzubereitung unter Verwendung von MDI als Isocyanat wurde in einer vorstehend beschriebenen Henneke-Apparatur zur Herstellung eines Polyetherprodukts Bsp. 14A annehmbarer Qualität mit einer Dichte von 2.55 pcf verwendet.

<u>Bestandteil</u>	<u>Menge (phr)</u>
E-3901	100
MF-192	53.59/100
L-5307	0.4
H <sub>2</sub> O	2.7
C-232/ Polyol (1:1)	1.2

Unter Verwendung der gleichen Zubereitung und bei gleichen Verfahrensbedingungen, außer daß CO<sub>2</sub> in den MDI-Bestandteils-Zugabestrom zwischen der Pumpe und dem Mischerkopf bei einem Leitungsdruck von 350 psi eingepreßt wurde, wurde ein annehmbarer Schaum Bsp. 14B erhalten, der eine Dichte von 2.44 pcf aufwies. Dieser Schaum war etwas fester als der des Standardversuchs und zeigte einen höheren Luftdurchlässigkeitswert (0.5 gegenüber 0.3 für Bsp. 14A), was zeigte, daß er mehr offene Zellen enthielt.

#### 15. Wirkung des Einpressens von CO<sub>2</sub> in einen Pffropfpolymer-Polyolbestandteils-Zugabestrom

Ein Pffropfpolymerpolyol des Polyethertyps, das gepffropftes Styrolacrylnitril enthält, wurde in der folgenden Kontrollzubereitung ohne Zugabe von CO<sub>2</sub> verwendet, wobei ein Schaum guter Qualität, Bsp. 15A, mit einer mittleren Dichte von 1.67 pcf hergestellt wurde.

	<u>Bestandteil</u>	<u>Menge (phr)</u>
	E 646	90
	15082	10
	TDI - 80/20	44.98/110
	Q 25160	0.9
5	T-10	.275
	GO2P/ Polyol - 1:2	2.7
	H <sub>2</sub> O	3.5
	C232/ Polyol - 1:4	0.2
	DE 60F	4

Unter Verwendung der vorstehenden Zubereitung, aber mit TDI, das gelöstes CO<sub>2</sub> enthielt und in die Polymerpolyolzugabeleitung zwischen der Pumpe und der Mischkammer eingepreßtes CO<sub>2</sub>, wurde ein Schaum mit einer gehärteten Dichte von 1.62 pcf erhalten.

Dieses Beispiel zeigt, daß eine deutliche Verminderung der Dichte in Zubereitungen, umfassend Polymerpolyole, unter Verwendung von gasförmigem CO<sub>2</sub> erhalten werden kann.

#### 16. Wirkung des Entgasens von TDI vor dem Lösen von CO<sub>2</sub> in dem Lagertank

Eine Standard-Polyether-Zubereitung wurde in den folgenden Beispielen verwendet. Ein Kontrollschaum Bsp. 16A, der kein CO<sub>2</sub> enthielt, wurde unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Henneke-Apparatur hergestellt und wies eine Dichte von 1.15 pcf auf. Ein 60 Gallonen-Tank, der TDI enthielt, wurde eine Stunde vakuum-entgast, um die gelöste Luft, d.h. Stickstoff zu entfernen, danach wurde CO<sub>2</sub> in den Tank unter Mischen bis zur Sättigung eingeleitet. Unter Verwendung des vakuum-entgasten mit CO<sub>2</sub> gesättigten TDI wurden Schäume mit folgenden Dichten erhalten:

25 Bsp. 16B - 1.08 pcf-(TDI LP-Satz auf 30)

Bsp. 16C - 1.05 pcf-(TDI LP geschlossen)

Diese Beispiele zeigen, daß Verminderungen in der Dichte durch Vakuum-entgasung des TDI-Bestandteils vor der Sättigung des TDI mit CO<sub>2</sub> verbessert werden.

Bei einer weiteren Reihe von Beispielen wurde der vorstehend beschriebene, von Admiral Equipment Company hergestellte Hochdruckmischer beim kontinuierlichen Gießen des Polyetherschaums der Zubereitung von Bsp. 16A mit einer Dichte von 1.14 pcf verwendet.

In den zwei folgenden Versuchen von Bsp. 16E und 16F wurde TDI, das wie vorstehend beschrieben entgast worden war, verwendet und beide ergaben einen Schaum mit einer gehärteten Dichte von 1.09 pcf.

Diese Beispiele zeigen, daß vergleichbare Verminderungen in der Dichte unter Verwendung verschiedener Arten handelsüblicher Schaumherstellungsapparaturen bei

der praktischen Durchführung der Ausführungsform der Erfindung, die das Entgasen des Isocyanatbestandteils einschließt, möglich sind.

17. Wirkungen von Zusätzen zur Erhöhung der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in dem Polyolbestandteil

Folgende Beispiele veranschaulichen die Wirkung der Zugabe von Verbindungen, die üblicherweise nicht in Zubereitungen biegsamer Polyurethanschäume eingeschlossen sind, die die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in dem Ausgangsstoff- oder Bestandteilszugabestrom erhöhen und die schließlich die Herstellung eines Schaumprodukts mit geringerer Dichte als in einer Vergleichszubereitung, aber ohne die Zusätze, ergeben. Die Kontrolle von Bsp. 17A, die in dem Polyolzugabestrom gelöstes CO<sub>2</sub> einschließt, wird durch Einbringen des jeweiligen Zusatzes in den Polyolbestandteil unter gründlichem Mischen, um eine gleichförmige Verteilung sicherzustellen, hergestellt. Der Zusatz kann mit einer kleineren Menge des Polyols oder einem anderen Lösungsmittel, das mit der schaumbildenden Reaktion verträglich ist, gemischt und dann in den Polyollagertank, der mit einem Rührer zur Erleichterung des gleichförmigen Mischens ausgestattet ist, eingebracht werden. In der folgenden Tabelle sind alle Bestandteile in phr gegeben.

		Bsp. 17A	Bsp. 17B	Bsp. 17C	Bsp. 17D	Bsp. 17DE	Bsp. 17E
20	<u>Bestandteil</u>						
	Polyol 3140	100	95	96	97	95	95
	Zusatz						
	Methylacetylen	-	5	-	-	-	-
	Hydroxylamin	-	-	4	-	-	-
	Glyoxal	-	-	-	3	-	-
	Butyrolacton	-	-	-	-	5	-
	Caprolactam	-	-	-	-	-	5
25	TDI 80/20	61.5	61	61.1	60.7	61	61
	Q2 5160	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	T-10	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	H <sub>2</sub> O	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
	C232	.06	.06	.06	.06	.06	.06
	Dichte (pcf)	1.15	1.09	1.06	1.04	1.03	1.02

Diese Beispiele zeigen, daß sich die geringere Dichte des gehärteten Schaums aus der Zugabe von Zusätzen ergibt, die die Erhöhung der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in dem Polyolbestandteil der Schaumzubereitung bewirken.

18. Wirkung der Zugaben von bifunktionellem Pfropfpolyol zur Erhöhung der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in dem Polyolbestandteil

In den folgenden Beispielen wird ein Teil des trifunktionellen Polyols bei der Kontrolle von Bsp. 18A durch ein bifunktionelles Pfropfpolyol, das die Erhöhung der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in der Polyolzusammensetzung bewirkt, ersetzt, was wiederum einen Schaum mit verminderter Dichte ergibt. Das bifunktionelle Polyol ist vorzugsweise ein stark gefroptes Polyol sowohl zur Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Löslichkeit als auch zum Vermeiden des Weichwerdens des gehärteten Schaums, das üblicherweise auftritt, wenn bifunktionelle Zusätze verwendet werden. In den folgenden Beispielen wird ein Teil des Polyols in der Kontrolle oder dem Vergleich, Bsp. 18A, durch ein Styrolcopolymer ersetzt.

<u>Zubereitung</u>	<u>Menge (phr)</u>						
Beispiel	<u>18A</u>	<u>18B</u>	<u>18C</u>	<u>18D</u>	<u>18E</u>	<u>18F</u>	<u>18G</u>
15082	100	90	70	60	50	70	80
1055	-	10	30	40	50	30	20
TDI 80/20	60	60	60	60	60	60	60
Wasser	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
Silicon Q25160	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
T-10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C 232	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Dichte	2.17	2.11	2.11	2.03	2.06	2.08	1.99

Diese Beispiele zeigen die Wirksamkeit des Ersetzens eines Teils des trifunktionellen Polyols durch ein Polyetherdiol, das ein Styrolcopolymer enthält, um eine Verminderung in der Dichte, wenn CO<sub>2</sub> zu dem Polyol gegeben wird, durchzuführen.

19. Wirkung von Zusätzen, die sich während der Reaktion zersetzen und dabei CO<sub>2</sub> freisetzen

Die folgenden Beispiele zeigen die Wirkung des Einmischens von ausgewählten Zusätzen in die schaubildenden Ausgangsstoffe, die sich bei der Reaktionstemperatur zersetzen, wobei sie CO<sub>2</sub> erzeugen, was wiederum die Dichte des Schaums, verglichen mit der einer Zubereitung ohne dem Zusatz, vermindert.

Verbindungen, die bei der Erzeugung von CO<sub>2</sub> durch Zersetzung Verwendung finden, schließen Ammoniumhydrogencarbonat und Guanidincarbonat und andere organische Carbonate, die keine nachteilige Wirkung auf die Schaumreaktion haben, ein.

Eine synergistische Wirkung wird mit der Zugabe von Propylencarbonat zu dem Polyetherpolyol erhalten, wobei die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in dem Polyol erhöht wird, so daß  $\text{CO}_2$  zusätzlich zu dem durch Zersetzung des Carbonats für die steigende Schaummasse verfügbar ist.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die gasfreisetzenden organischen Carbonate von Salzen oder porösen Füllstoffen getragen, die auch Katalysatoren für die Niedertemperaturzersetzung sind. Verbindungen mit Verwendbarkeit schließen jene aus folgenden Gruppen ein:

1. Carbonate und Hydrogencarbonate von Magnesium, Calcium und Aluminium.
2. Komplexaluminat oder -silicate, wie Natriumaluminiumoxidsilikattone, sogenannte Molekularsiebe.
3. Oxide oder Sulfate mit großer Oberfläche zum Volumen, wie  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .
4. Organische Substanzen mit großer Oberfläche, wie Aktivkohle, stammend aus Tierknochen und dgl.

Die festen Substanzen werden zu dem Polyol oder einem Prepolymergemisch, das das Polyol enthält, in feinverteilter Form gegeben. Falls erforderlich, kann ein mit der Schaumreaktion verträgliches Benetzungsmittel verwendet werden, um das gründliche Mischen der trockenen Substanzen in dem Polyol sicherzustellen.

Bei einer Reihe von Beispielen wurden Handchargen, wie vorstehend in Verbindung mit Bsp. 1T, 1U und 1V beschrieben, hergestellt. Ein Vergleich der Schaumdichte wurde unter Verwendung der Standardpolyetherzubereitung Bsp. 19A, mit der gleichen Zubereitung unter Einmischen von  $\text{CO}_2$  in den Polyolbestandteil Bsp. 19B erhalten, und verschiedene Zusätze und Gemische von Zusätzen ergaben folgende Ergebnisse:

Beispiel	Bsp. 19A	Bsp. 19B	Bsp. 19C	Bsp. 19D Bsp. 19E <u><math>\text{NH}_4\text{HCO}_3</math> (phr)</u>
Zusatz (phr)	Kontrolle	$\text{CO}_2$	Kontrolle	5 10
Gehärtete Dichte (pcf)	1.32	1.19	1.25	1.20 1.11

Diese Beispiele zeigen die Wirkung der Dichteverminderungen, erhalten durch Einmischen von  $\text{CO}_2$  erzeugenden Zusätzen und Zusätzen mit Trägern in den Polyolbestandteil.

20. Wirkung der Erhöhung der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in dem Polyol durch Zusätze zur Erhöhung der Polyolviskosität

In den folgenden Beispielen wird die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in der Polyolzusammensetzung durch die Zugabe von viskositätserhöhenden Verbindungen zu dem Polyol, während es sich in dem Zugabetank befindet, erhöht.

In den folgenden Beispielen wurden die angegebenen Mengen (Gewicht) an viskositätserhöhenden Mitteln zu 100 Teilen eines Polyetherpolyolharzes, vertrieben unter der Bezeichnung 3140 von Dow Chemical, gegeben. Die Viskosität des Polyetherpolyols wurde bei 24°C unter Verwendung einer Spindel Nr. 6 und den angegebenen Umdrehungen bestimmt. Ähnlich wurde die Viskosität des Polyols nach Zugabe und Mischen der Verbindungen bestimmt.

Probe	Teile (Gew.-Teile)	20 Upm	4 Upm	Gealtert
3140	100	700 cps (0.7 Pa s)	1000 cps (1.0 Pa s)	-
Glucamat DOE 120	5	4000 cps (4.0 Pa s)	8500 cps (8.5 Pa s)	-

Unter Verwendung einer Standard-Polyether-Schaumzubereitung wurde Glucamat DOE 120 (in den folgenden Beispielen als G-DOE bezeichnet) zu dem Polyol zur Erhöhung der Viskosität zuerst ohne Zugabe von CO<sub>2</sub> und dann unter Einpressen von CO<sub>2</sub> in den Polyollagertank gegeben. Beim letzten Beispiel enthielt der TDI-Bestandteil auch CO<sub>2</sub>, das gelöst wurde, während er sich in dem Lagertank befand.

Beispiel Nr.	G-DOE (phr)	CO <sub>2</sub> Druck psi	Dichte gcf
20A	-0-	-0-	1.17
20B	3.3	-0-	1.20
20C	3.3	Polyol	1.16
20E	8.3	Polyol + TDI	1.14

Die Erhöhung der Dichte in Bsp. 20B zeigt die Wirkung der Zugabe eines inerten Feststoffs. Die Ergebnisse von Gx 20D zeigen eine deutliche Verminderung der Dichte, sogar nach der Zugabe von etwa 5 % inertem Feststoff.

## 21. Herstellung superkritischer Lösungen, die flüssiges CO<sub>2</sub> enthalten

Die folgenden Beispiele beschreiben eine Apparatur und Verfahren zur Herstellung superkritischer Lösungen des flüssigen CO<sub>2</sub> und der Polyurethanschaum-Ausgangsstoffe und -bestandteile, die den Einschluß von im wesentlichen unbeschränkten Mengen CO<sub>2</sub> in die schäumende Masse in den Anfangsstadien der Reaktion ermöglichen.

### Beispiel 21A

Ein erhitzter Druckkessel mit einem Mischer wird verwendet, um eine Lösung von 100 Pfund (45.4 kg) Polyetherpolyol und 5 bis 30 Pfund (2.3 bis 13.6 kg) CO<sub>2</sub> bei einer Temperatur im Bereich von 90°F - 110°F (32°C - 43.3°C) und einem Druck von 1000 psi bis 1250 psi herzustellen. Eine Lösung aus dem Druckkessel wird zu einem Hochdruckmischerkopf befördert, der für diesen Zweck aus einer Apparatur, die üblicherweise bei steifen Spritzformen von Polyurethanen und bei Sprühen von Polyurethanschaum verwendet wird, angepaßt ist. Die flüssige Substanz wird dann in den Mischerkopf mit einem Druck, der 1000 psi übersteigt, eingebracht. Die anderen schaubildenden Bestandteile werden in den Mischerkopf durch getrennte Leitungen eingebracht, wo sie bei einem 100 psi übersteigenden Druck gemischt und auf ein übliches Gießfördersystem gegeben werden, wo sie vollständig steigen.

Der gehärtete Schaum ist von guter Qualität und zeigt eine Dichte, die mindestens 10-15 % geringer ist als die des auf übliche Weise und ohne Zugabe von CO<sub>2</sub> aus einer vergleichbaren Zubereitung hergestellten Schaums.

### Beispiel 21B

Der gleiche Druckkessel und die in Beispiel A beschriebene Apparatur werden verwendet, um 40 Pfund (18.1 kg) TDI 80/20 und 5 bis 30 Pfund (2.3 bis 13.6 kg) CO<sub>2</sub> zu mischen, das dann in den Mischerkopf eingebracht und mit den anderen schaubildenden Bestandteilen bei einem 1000 psi übersteigenden Druck gemischt wird. Der Schaum wird auf die sich bewegende Oberfläche des Gießförderbands gegeben, wo er vollständig steigt.

Der gehärtete Schaum weist eine gute Qualität auf und zeigt eine Dichte, die um mindestens 10 - 15 % geringer ist als die des aus einer vergleichbaren Zubereitung auf übliche Weise und ohne Zugabe von CO<sub>2</sub> hergestellten Schaums.

### Beispiel 21C

Unter Verwendung der üblichen Schaumherstellungsapparatur und einer Standardzubereitung zur Herstellung eines Polyurethanschaums durch Reaktion eines Polyols mit dem TDI werden alle schaubildenden Bestandteile außer TDI mit dem Polyol und

Wasser in einem Hochdruckkessel, der mit einem Mischer ausgestattet ist, gemischt. Die folgenden Bestandteile werden in einen Hochdruckmischerkopf in mindestens drei getrennten Strömen in den angegebenen Verhältnissen eingebracht:

1. Polyolharzgemisch der schaubildenden Bestandteile;
- 5 2. TDI mit einem Index von 90 - 120 in einer solchen Menge, daß es mit dem Wasser in dem Polyolharzgemisch der Bestandteile reagiert; und
3. CO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von etwa 90°C und mindestens 1000 psi und in einer Menge, die 1 bis 15 Teile pro 100 Teile Polyol in dem Harzgemisch entspricht.

10 Nach dem Mischen wird die schaubildende Zusammensetzung aus dem Mischerkopf entnommen und auf ein sich bewegendes Förderband gegossen, wo sie vollständig steigt. Der gehärtete Schaum ist von guter Qualität und zeigt eine Dichte, die mindestens 10 - 15 % geringer ist als die des aus einer vergleichbaren Zubereitung auf übliche Weise und ohne Zugabe von CO<sub>2</sub> hergestellten Schaums.

15

EP-B-0 353 061  
(89 30 7641.4)  
PMC, Inc.  
u.Z.: EP-3316

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines biegsamen frei steigenden Polyurethanschaums aus Ausgangsstoffen, umfassend mindestens ein Polyol und mindestens ein reaktives Isocyanat, wobei das Reaktionsgemisch Wasser als Treibmittel einschließt und CO<sub>2</sub> in einen der flüssigen Ausgangsstoffe oder in ein Gemisch von einem oder mehreren der flüssigen Ausgangsstoffe als Hilfstreibmittel eingebracht ist, die Ausgangsstoffe unter Druck durch Beschickungsleitungen in einen Mischer durch zwei oder mehrere Zugabeströme eingeführt werden und das Reaktionsgemisch aus dem Mischer entnommen wird, dadurch gekennzeichnet, daß:
- 15 gasförmiges CO<sub>2</sub> unter Druck in den Zugabestrom von einem oder mehreren der flüssigen Ausgangsstoffe der schaubildenden Zusammensetzung in einem solchen Abstand vom Mischer eingepreßt wird, daß das CO<sub>2</sub> darin gelöst wird, bevor der Ausgangsstoff in den Mischer eingeführt wird, und in dem reagierenden Gemisch in Lösung gehalten wird, wenn es aus dem Gemisch entnommen wird, wobei der erhaltene Schaum eine verminderte Dichte in bezug auf den ohne Verwendung von CO<sub>2</sub> als Hilfstreibmittel hergestellten Schaum aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei jeder der Ströme der flüssigen Ausgangsstoffe mit einer Meßpumpe zur Zuleitung zu dem Mischer unter Druck gesetzt wird und das CO<sub>2</sub> in die Ausgangsstoff-Zugabeleitung strömungsabwärts von der Pumpe eingepreßt wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der das eingepreßte CO<sub>2</sub> enthaltende Zugabestrom eine statische Mischzone durchläuft.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die statische Mischzone strömungsaufwärts vom Mischer ist.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Temperatur des flüssigen Ausgangsstoffs, in den das CO<sub>2</sub> eingepreßt wird, auf weniger als die Umgebungstemperatur vermindert wird, wobei die Löslichkeit des CO<sub>2</sub> in dem Ausgangsstoff erhöht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Temperatur des flüssigen Ausgangsstoffs, in den das  $\text{CO}_2$  eingepreßt wird, im Bereich von  $45^\circ\text{F}$  bis  $60^\circ\text{F}$  ( $7,2^\circ\text{C}$  bis  $16^\circ\text{C}$ ) liegt.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das  $\text{CO}_2$  in den Polyol umfassenden flüssigen Ausgangsstoff eingebracht wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der flüssige Ausgangsstoff auch einen Siliconemulgator enthält.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der flüssige Ausgangsstoff ferner die reaktive Isocyanatverbindung einschließt.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Polyol ausgewählt ist aus Polyolen mit verzweigten Seitenketten, ACN und Styrol-gepfropftem Copolymer.
11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das  $\text{CO}_2$  in den Isocyanatausgangsstoff-Beschickungsstrom eingebracht wird.
- 20 12. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines biegsamen Polyurethanschaums in einer üblichen Apparatur aus der Umsetzung mindestens eines Polyols mit mindestens einem Isocyanat, wobei die Umsetzung Wasser als Treibmittel einschließt, und  $\text{CO}_2$  in den Polyol enthaltenden flüssigen Bestandteil als Hilfstreibmittel eingebracht wird, die Polyol- und Isocyanatausgangsstoffe in einen Mischer als getrennte Zugabeströme eingebracht werden und das Umsetzungsgemisch aus dem Mischer entnommen wird, dadurch gekennzeichnet, daß:  
 $\text{CO}_2$  unter Druck in den Polyolzugabestrom und den Isocyanatzugabestrom in einem solchen Abstand vom Mischer eingepreßt wird, daß das  $\text{CO}_2$  darin gelöst wird, bevor der Ausgangsstoff in den Mischer eingebracht wird, und im reagierenden Gemisch in Lösung gehalten wird, wobei der erhaltene Schaum eine verminderte Dichte in bezug auf einen ohne Verwendung von  $\text{CO}_2$  als Hilfstreibmittel hergestellten Schaum aufweist.
- 25 30 13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Einpressung ausreichend ist, um den den Ausgangsstoff umfassenden Zugabestrom zu sättigen.
- 35

14. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei das gasförmige CO<sub>2</sub> in die Lagerbehälter für einen oder mehrere der schaubildenden Bestandteile eingebracht wird.
- 5 15. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei CO<sub>2</sub> durch den Polyol-Ausgangsstoff, der in einem Lagerbehälter enthalten ist, geleitet wird, bis das Polyol mit CO<sub>2</sub> gesättigt ist.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Polyol ein Polyesterpolyol ist.
- 10 17. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Polyol ein Polyetherpolyol ist.
18. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei CO<sub>2</sub> durch die Polyol- und Polyisocyanat-Ausgangsstoffe, die in Lagerbehälter enthalten sind, geleitet wird, bis  
15 die Ausgangsstoffe mit CO<sub>2</sub> gesättigt sind.
19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der flüssige Ausgangsstoff während des Kontakts mit dem CO<sub>2</sub>-Gas gerührt wird.
- 20 20. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei eine Atmosphäre von gasförmigem CO<sub>2</sub> in dem Lagerbehälter, der den Polyol-Ausgangsstoff enthält, aufrechterhalten wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die Atmosphäre von CO<sub>2</sub> über den flüssigen  
25 Ausgangsstoffen einen Druck von 15 psi bis 100 psi (100 kPa bis 690 kPa) aufweist.
22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei der Druck des CO<sub>2</sub> in dem Lagerbehälter 30 psi bis 80 psi (21 kPa bis 550 kPa) beträgt.
- 30 23. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei die flüssigen Umsetzungsteilnehmer unter Vakuum entgast werden, um die gelösten Gase vor dem Inkontaktbringen mit CO<sub>2</sub> zu entfernen.
- 35 24. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei einer oder mehrere der flüssigen Ausgangsstoffe auf einer Temperatur im Bereich von 40°F bis 60°F (4,4°C bis 16°C) gehalten werden.

25. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei die Temperatur der schaubildenden Reaktion im Anschluß an seine Entnahme aus dem Mischer durch eine äußere Erhitzungsquelle erhöht wird, um die Schaumreaktion zu beschleunigen.
- 5 26. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei der Polyol-Ausgangsstoff ein bifunktionelles Ppropfpolyol umfaßt.
27. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei ein Teil des Polyol-Ausgangsstoffs ein Ppropf-Polyetherdiol umfaßt, wobei das Copolymer ausgewählt ist aus Styrol und Acrylnitril.
- 10 28. Verfahren nach Anspruch 25, wobei das Diol 5 % bis 25 % des gesamten Polyol-Ausgangsstoffgemisches umfaßt.
- 15 29. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei das Polyol ein Polyetherpolyol ist, das einen Siliconemulgator des bei der Herstellung eines Polyurethanschaums verwendeten Typs enthält.
- 20 30. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in den flüssigen Ausgangsstoffen durch Zugabe einer Verbindung oder eines Gemisches von Verbindungen zu dem Polyol, ausgewählt aus:
- 25 (a) Methylacetylen;  
(b) Hydroxylamin;  
(c) Glyoxal;  
(d) Butyrolacton; und  
(e) Caprolactam,  
erhöht wird.
- 30 31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei die Verbindung oder das Gemisch von Verbindungen in dem Polyol im Bereich von mindestens 3 phr bis 5 phr vorhanden ist.
32. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei der Polyol-Ausgangsstoff ferner eine Verbindung oder Gemische von CO<sub>2</sub>-erzeugenden Verbindungen umfaßt, ausgewählt aus:
- 35 (a) organischen Carbonaten mit niederem Molekulargewicht, einschließlich Ethylencarbonat und Propylencarbonat, und

## (b) Ammoniumhydrogencarbonat und Guanidincarbonat.

- 5 33. Verfahren nach Anspruch 32, wobei die  $\text{CO}_2$ -erzeugenden Verbindungen im Polyol-Ausgangsstoff mit einer Verbindung oder einem Gemisch von Verbindungen eingebracht werden, die die Zersetzung der  $\text{CO}_2$ -erzeugenden Verbindungen beschleunigen, ausgewählt aus:
- (a) Carbonaten und Hydrogencarbonaten von Magnesium, Calcium und Aluminium;
  - (b) Natrium-Aluminiumoxid-Silicat-Tonen;
  - 10 (c)  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  in Form von Feststoffen mit hohem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis; und
  - (d) Aktivkohle aus Quellen, die ein hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis liefern.
- 15 34. Verfahren nach Anspruch 1 oder 12, wobei der Polyol-Ausgangsstoff ein Gemisch eines Polyetherpolyols und eines nichtionischen Zuckerderivats zur Erhöhung der Viskosität des Polyols umfaßt.
- 20 35. Verfahren nach Anspruch 34, wobei das nichtionische Zuckerderivat Polyethylenglykol-120-methylglucosediolat ist.
- 25 36. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Polyurethanschaums aus Ausgangsstoffen, umfassend mindestens ein Polyol und mindestens ein Isocyanat, wobei das Reaktionsgemisch Wasser als Treibmittel einschließt und  $\text{CO}_2$  in mindestens einen der flüssigen Ausgangsstoffe als Hilfstreibmittel eingebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{CO}_2$  als überkritischer Flüssigkeitsbestandteil zu einem oder mehreren der flüssigen Ausgangsstoffe, umfassend Polyol und Isocyanat, die auf einer Temperatur von mindestens  $88^\circ\text{F}$  ( $31,1^\circ\text{C}$ ) und einem Druck von mindestens 1073 psi (7,398 MPa) gehalten werden, gegeben wird,
- 30 Mischen der flüssigen Ausgangsstoffe und Entnahme der gemischten Schaumbildenden Ausgangsstoffe bei Atmosphärendruck, wobei der entstehende Schaum eine verminderte Dichte in bezug auf einen ohne Verwendung von  $\text{CO}_2$  als Hilfstreibmittel hergestellten Schaum aufweist.